

N° D'ORDRE : 1730

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

par

Valérie DINCQ

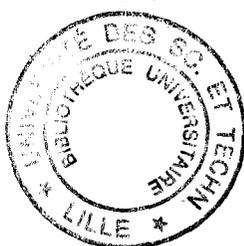
Ingénieur EUDIL

**CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIES DE VIBRATION
DE CATALYSEURS DE FLUORATION
SUPPORTES SUR ALUMINE ET ALUMINE FLUOREE
EN RELATION AVEC LEUR REACTIVITE.**

Soutenue le 3 avril 1996 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Président	M. P. LEGRAND
Rapporteurs	M. J.J. BARIEUX M. R. EFREMOV
Examineurs	M. A. LANTZ M. M. GUELTON M. J.P. HUVENNE



A Laurent

*A ma mère, mon père
et mon frère.*

*A la mémoire de ma grand-mère,
parrain et marraine.*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR), dirigé par Monsieur J. Corset. Il a été financé par Elf Atochem et résulte d'une collaboration avec le centre de Recherche Rhône-Alpes (CRRA) de cette société.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur J.P. Huvenne, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, qui a encadré cette thèse et m'a fait profiter de son expérience de la recherche.

Je remercie particulièrement Monsieur J.J. Barieux, Chef du Service Analyses au CRRA, pour m'avoir confié ce sujet, pour l'avoir suivi en organisant des réunions de travail et pour accepter de le juger.

Je voudrais remercier Monsieur P. Legrand, Professeur et Directeur de l'Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille, pour la confiance qu'il m'a témoignée en permettant cette collaboration avec Elf Atochem et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur A. Lantz, Chef du Service des Dérivés Fluorés au CRRA, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire afin d'être initiée aux méthodes de synthèse des catalyseurs et pour sa participation au jury.

Je suis très honorée de l'intérêt que Monsieur R. Efremov, Chercheur à l'Institut Shemyakin et Ovchinnikov de l'Académie Russe des Sciences à Moscou, et Monsieur M. Guelton, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, ont porté à ce travail en acceptant de le juger.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur B. Sombret, Ingénieur d'Etudes au LASIR, pour sa grande disponibilité et son soutien tant scientifique que moral au cours de ces trois années.

Monsieur G. Vergoten, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, m'a fait bénéficier de ses compétences en modélisation moléculaire. Je le remercie pour l'efficacité de son aide et pour sa disponibilité.

Je suis très sensible à l'honneur que Messieurs E. Lacroix et M. Bertucci, Ingénieurs au CRRA, m'ont fait en assistant aux différentes réunions de travail.

Ma gratitude s'adresse également Monsieur J. Laureyns, Ingénieur de Recherches au LASIR, pour m'avoir fait profiter de son savoir-faire en spectrométrie Raman, à Monsieur F. Aïssi, Maître de Conférence à l'Université du Littoral, pour son aide en résonance paramagnétique électronique ainsi qu'à Monsieur C. Brémard, Directeur de Recherche au LASIR, pour ses conseils.

J'associe à ces remerciements toutes les personnes, chercheurs et techniciens, qui, d'une façon ou d'une autre, ont contribué à rendre ces années au LASIR agréables.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
GENERALITES	4
I. LES HYDROCHLOROFLUOROCARBONES	5
II. PROCEDES DE SYNTHESE DE CF_3CH_2F	6
III. CONNAISSANCES CHIMIQUES DU CATALYSEUR Ni-Cr/AlF_3	8
III. 1. L'alumine et l'alumine fluorée	8
III. 2. Structures cristallographiques des composés à base de chrome	11
III. 2. 1. Combinaison d'oxygène et de chrome	12
III. 2. 1. 1. <i>Structures des polychromates</i>	12
III. 2. 1. 2. <i>Structure cristalline de CrO_3</i>	13
III. 2. 1. 3. <i>Structure cristalline de Cr_2O_3</i>	14
III. 2. 2. Combinaison du fluor et du chrome	14
III. 3. Structures cristallographiques des composés à base de nickel	15
III. 3. 1. Structure cristalline des chlorures de nickel	15
III. 3. 2. L'oxyde et l'hydroxyde de nickel	16
III. 3. 3. Combinaison du fluor et du nickel	17
III. 4. Les composés mixtes nickel - chrome	17
IV. CONNAISSANCES SPECTROSCOPIQUES DU CATALYSEUR Ni-Cr/AlF_3	18
IV. 1. La spectrométrie infrarouge	18
IV. 2. La spectrométrie de diffusion Raman	23

CHAPITRE II

ETUDE PAR REFLEXION DIFFUSE <i>IN SITU</i> DU CATALYSEUR Ni-Cr/AlF₃	26
I. CHOIX DE LA METHODE D'ANALYSE INFRAROUGE	28
I. 1. La transmission	28
I. 2. La réflexion diffuse	29
I. 2. 1. Principe	29
I. 2. 2. Instrumentation	31
I. 2. 3. Alignement optique de l'accessoire	32
I. 2. 4. Application au catalyseur Ni-Cr/AlF ₃	33
I. 3. Etude comparative des spectres de transmission et de réflexion diffuse	35
II. MISE AU POINT D'UN PROTOCOLE DE DESHYDRATATION SUR LE CATALYSEUR Ni-Cr/AlF₃	36
II. 1. Description de la cellule d'analyse <i>in situ</i>	36
II. 2. Détermination de la température de travail	38
II. 2. 1. Conditions expérimentales	38
II. 2. 2. Evolution du catalyseur Ni-Cr/AlF ₃ en fonction de la température	39
III. ETUDE DE L'ALUMINE ET DE L'ALUMINE FLUOREE	42
III. 1. Fluoration de l'alumine	42
III. 2. Hydratation de l'alumine fluorée	45
III. 2. 1. Résultats	45
III. 2. 2. Substitution isotopique	47
III. 2. 2. 1. Conditions expérimentales	47
III. 2. 2. 2. Observations et conclusions	48
III. 3. Fluoration de l'alumine fluorée après hydratation	49
III. 4. Bilan sur l'alumine fluorée	50
IV. CATALYSEURS IMPREGNES DE CHLORURE DE NICKEL HEXAHYDRATE OU D'OXYDE DE CHROME EN MILIEU METHANOLIQUE SUR ALUMINE FLUOREE	51
IV. 1. Le catalyseur Ni/AlF₃	51

IV. 1. 1. Impregnation, effet de la teneur en nickel	51
IV. 1. 2. Déshydratation	54
IV. 1. 3. Activation	55
IV. 2. Le catalyseur Cr/AlF₃	56
IV. 2. 1. Imprégnation	56
IV. 2. 2. Déshydratation	58
IV. 2. 3. Activation	59
IV. 2. 4. Interprétation de la région 1600 - 1350 cm ⁻¹	59
IV. 3. Conclusion	61

V. CATALYSEUR COIMPREGNE DE CHLORURE DE NICKEL HEXAHYDRATE ET D'OXYDE DE CHROME EN MILIEU METHANOLIQUE SUR ALUMINE FLUOREE

62

V. 1. Evolution du catalyseur Ni-Cr/AlF ₃ en fonction de la température	62
V. 2. Activation et désactivation	65
V. 3. Substitution isotopique	68
V. 4. Comparaison avec le catalyseur coimprégné de chlorure de nickel hexahydraté et d'oxyde de chrome en milieu méthanolique sur alumine	69

VI. CONCLUSION

71

CHAPITRE III

ETUDE PAR SPECTROSCOPIES RAMAN ET INFRAROUGE DE CATALYSEURS A BASE D'OXYDE DE CHROME VI

73

I. MISE AU POINT DE LA METHODE D'ANALYSE RAMAN DU CATALYSEUR Ni-Cr/AlF₃

75

I. 1. Techniques expérimentales	75
I. 2. Obtention des spectres Raman du catalyseur Ni-Cr/AlF ₃	77
I. 2. 1. Etude du catalyseur	77
I. 2. 2. Protocole d'analyse	77
I. 2. 3. Etude en spectroscopie infrarouge du catalyseur calciné sous air	79

II. ETUDE DE CATALYSEURS A BASE D'OXYDE DE CHROME VI

79

II. 1. Procédure de synthèse	80
II. 2. Critères d'interprétation des spectres	81
II. 2. 1. Les composés de référence du chrome	81
II. 2. 2. Les composés de référence du nickel	85
II. 3. Effet laser	85
II. 4. Nature des espèces oxydes de chrome en surface : influence du support et de la charge pondérale en chrome	89
II. 4. 1. Imprégnation d'oxyde de chrome VI sur alumine et alumine fluorée	89
II. 4. 2. Influence de la déshydratation (par calcination ou effet laser)	92
II. 4. 3. Discussion	95
II. 5. Influence du nickel sur la structure des oxydes de chrome VI	97
II. 5. 1. Le catalyseur Ni/AlF ₃	97
II. 5. 2. Les catalyseurs Ni-CrO ₃ /AlF ₃	98
II. 5. 2. 1. <i>Imprégnation</i>	98
II. 5. 2. 2. <i>Déshydratation</i>	100
II. 5. 3. Discussion	102
II. 6. Bilan	102
III. EXTENSION AUX CATALYSEURS A BASE D'OXYDE DE CHROME REDUIT	103
III. 1. Le catalyseur Cr/AlF₃	104
III. 2. Rôle du nickel sur l'oxydation du catalyseur Ni-Cr/AlF₃	106
III. 3. Extension des résultats à l'état activé	107
IV. CONCLUSION	108
<hr/>	
CHAPITRE IV	
APPROCHE EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DE LA REACTIVITE	109
I. ADSORPTION DE CO₂ SUR LE CATALYSEUR Ni-Cr/AlF₃	111
I. 1. Choix du dioxyde de carbone	111
I. 2. Conditions expérimentales	112
I. 2. 1. Description du dispositif expérimental	112
I. 2. 2. Transmission diffuse	113

I. 2. 2. 1. <i>Choix du matériau de la pastille-échantillon</i>	113
I. 2. 2. 2. <i>Description de la cellule d'analyse "in situ"</i>	115
I. 2. 2. 3. <i>Echantillonnage</i>	116
I. 2. 3. Protocole d'adsorption du CO ₂	117
I. 3. Observations	118
I. 3. 1. Réflexion diffuse	119
I. 3. 2. Transmission	121
I. 4. Discussion	122
I. 5. Conclusion	123
II. MODELISATION DE LA FLUORATION DE L'ALUMINE	124
II. 1. Construction de l'alumine par dynamique moléculaire	124
II. 1. 1. Méthodologie	124
II. 1. 2. Validation du modèle	125
II. 1. 2. 1. <i>Le spectre de diffraction des rayons X</i>	125
II. 1. 2. 2. <i>Les fonctions de distribution radiale</i>	127
II. 1. 2. 3. <i>Le nombre de coordination des atomes</i>	128
II. 1. 2. 3. <i>Les faces externes du cristal</i>	129
II. 1. 3. Conclusion sur la validité du modèle	
II. 2. Fluoration de l'alumine	132
II. 2. 1. Réactivité des hydroxyles	133
II. 2. 1. 1. <i>Conventions</i>	133
II. 2. 1. 2. <i>Résultats des calculs</i>	135
II. 2. 2. Fréquences de vibration	137
II. 2. 2. 1. Région 4000 - 3500 cm ⁻¹	137
II. 2. 2. 1. Région 1200 - 500 cm ⁻¹	139
II. 3. Conclusion	144
<hr/>	
CONCLUSION GENERALE	145
BIBLIOGRAPHIE	149
ANNEXES	155

INTRODUCTION

Les composés chlorofluorocarbonés (CFC) sont utilisés principalement comme fluide frigorigère, gaz propulseur dans les aérosols et agent expanseur dans la composition des mousses. Ils seraient à l'origine de la destruction progressive de la couche d'ozone, couche gazeuse qui agit comme un véritable bouclier en filtrant certains rayonnements ultraviolets nocifs. Le "trou" d'ozone mis en évidence en 1985 au-dessus de l'Antarctique a mobilisé la communauté internationale et a entraîné la remise en cause des CFC.

Un premier accord de protection de l'environnement adopté en 1987 à l'échelle mondiale, le protocole de Montréal, prévoyait une réduction de la production et de l'utilisation des CFC. Puis, la conférence de Londres en 1990 a imposé l'abandon de tous ces produits pour l'an 2000. Depuis fin 1994, l'Union Européenne ne fabrique plus de CFC.

La mise au point de composés capables de substituer les CFC sans présenter les mêmes risques représente un défi technologique. Ce sont les radicaux libérés par les CFC qui sont responsables de la destruction de la couche d'ozone. En effet, chaque fois qu'un atome de chlore est relâché, plus de 100000 molécules d'ozone disparaissent. Puisque la présence d'hydrogène déstabilise la molécule chlorofluorocarbonée et conduit à sa dégradation avant qu'elle ne soit en contact avec la couche stratosphérique, les hydrochlorofluorocarbones (HCFC) servent de produits de transition. Cependant, la solution idéale reste les hydrofluorocarbones (HFC) totalement inertes vis-à-vis de l'ozone.

La synthèse de produits fluorés, notamment les hydrofluoroalcanes (HFA) est très difficile. Parmi les HFA, le tétrafluoro-1,1,1,2-éthane, composé intéressant pour remplacer le dichlorodifluorométhane est voué à un avenir prometteur comme fluide frigorigère.

Différentes voies d'accès à la synthèse du tétrafluoro-1,1,1,2-éthane sont actuellement envisageables. Parmi celles-ci, la fluoration catalytique en phase gazeuse du chloro-1-trifluoro-2,2,2-éthane suivant la réaction (1) fait appel à la catalyse hétérogène :



Plusieurs catalyseurs sont proposés pour cette réaction. Le catalyseur à base de nickel et de chrome adsorbés sur une alumine fluorée (Ni-Cr/AlF₃) conduit à de bonnes performances tant en taux de transformation qu'en sélectivité. Pourtant sa structure reste mal connue, ce qui ne permet pas de justifier ces observations par rapport à des formes moins élaborées, monométalliques imprégnées sur une alumine fluorée.

L'objectif principal de ce travail est donc d'envisager la spectrométrie de vibration comme une méthode d'investigation moléculaire du support sous l'effet de différentes adsorptions et de traitements thermiques et chimiques. Les interprétations structurales acquises seront corrélées aux mesures de réactivité réalisées dans les différents états.

Le chapitre I sera principalement consacré à un rappel sur la connaissance chimique et structurale des réactifs et des composés qui constituent le catalyseur. Il établit également une synthèse des informations bibliographiques concernant la spectrométrie vibrationnelle de ces différents produits. L'état actuel de la littérature sur ce sujet concerne, le plus souvent, les constituants envisagés séparément, ce qui servira de base d'interprétation des spectres de composés adsorbés.

L'objectif du chapitre II sera l'étude par spectroscopie infrarouge du catalyseur bimétallique dans trois états différents (imprégné, activé et désactivé) dans des conditions *in situ*. Les interprétations s'appuieront sur l'étude de supports (alumine, alumine fluorée) et de catalyseurs supportés moins complexes à base de nickel ou de chrome seul. Cette approche nous permettra de cerner le rôle du chrome, du nickel et du fluor contenus dans le catalyseur.

Au chapitre III, nous envisagerons l'étude par spectrométrie de diffusion Raman excitée dans le visible ou dans le proche infrarouge. Limitée à l'analyse d'échantillons contenant des ions Cr^{6+} , la spectrométrie Raman permet de préciser le mode d'adsorption de l'élément chrome et d'en déduire des informations relatives à la stabilité des différentes formulations envisageables. Ces conclusions sont validées par spectrométrie infrarouge.

Enfin, le chapitre IV proposera une approche expérimentale et théorique de la réactivité du catalyseur et de son support. En spectroscopie infrarouge, nous nous intéresserons à l'adsorption du dioxyde de carbone sur le catalyseur Ni-Cr/AlF_3 en vue de définir la faisabilité de deux méthodes d'échantillonnage pour sonder les propriétés de surface. Puis, l'étude par mécanique quantique de clusters modèles nous permettra de progresser dans la compréhension du mécanisme de fluoration de l'alumine et de valider des interprétations issues de résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

Généralités

I. LES HYDROCHLOROFLUOROCARBONES

Les hydrochlorofluorocarbones plus couramment appelés HCFC font l'objet d'une nomenclature particulière. Ils sont désignés par le symbole Fxyz dans lequel :

- "x" représente le nombre d'atomes de carbone diminué de 1 ;
- "y" représente le nombre d'atomes d'hydrogène augmenté de 1 ;
- "z" représente le nombre d'atomes de fluor dans la molécule.

Les atomes de chlore ne sont pas comptabilisés.

Ainsi, le composé de formule brute $C_2H_2ClF_3$ possède :

- deux atomes de carbone $x=1$;
- deux atomes d'hydrogène $y=3$;
- trois atomes de fluor $z=3$.

Il est donc désigné par le symbole F133.

Il existe cependant plusieurs formules développées correspondant à ce composé : CF_3-CH_2Cl , $CHF_2-CHClF$ et $CClF_2-CH_2F$. Pour différencier ces isomères, l'appellation numérique est complétée par l'adjonction de lettres minuscules "a", "b", "c" rendant compte de l'asymétrie massique de la molécule (masse des halogènes liés à chaque carbone).

Le tableau I-1 définit les désignations spécifiques des différents isomères du composé de formule brute $C_2H_2ClF_3$.

<i>Formule</i>	m C1	m C2	Δm	<i>Nomenclature</i>
$CHF_2-CHClF$	$2 \times 19 + 1$	$1 + 35,5 + 19$	16,5	F133
CF_3-CH_2Cl	3×19	$2 + 35,5$	19,5	F133a
$CClF_2-CH_2F$	$35,5 + 2 \times 19$	$2 + 19$	52,5	F133b

tableau I-1 : Exemples de nomenclature

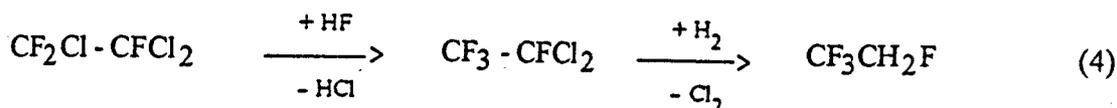
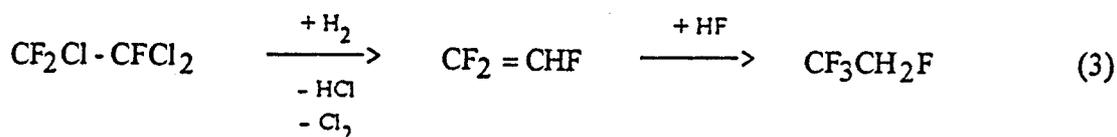
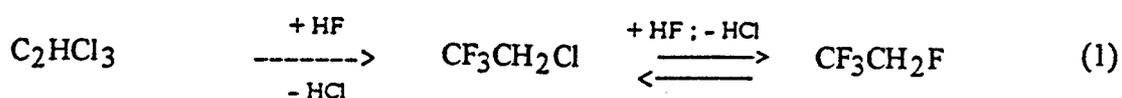
La molécule la plus symétrique ne comporte pas d'indice, les autres sont classées par ordre croissant d'asymétrie et identifiées par les lettres "a" et "b".

Les dérivés insaturés sont représentés à l'aide de la même nomenclature mais le symbole "xyz" est précédé du chiffre 1.

Exemple : $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ F1122
 $\text{CClF}=\text{CHF}$ F1122a

II. PROCÉDES DE SYNTHÈSE DE $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$

Plusieurs voies de synthèse sont envisagées industriellement pour la préparation de $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$. Les quatre voies principales sont décrites par les réactions suivantes :



Le procédé (1) est le plus utilisé. La première étape est réalisée en phase liquide ou en phase gazeuse. La seconde est effectuée en phase gazeuse et consiste à fluorer $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ en $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, plus communément appelés F133a et F134a. C'est cette réaction qui nous concerne :



La liaison carbone - fluor est l'une des plus fortes de la chimie organique. Le groupement -CF₃ confère donc une grande stabilité à ces molécules. C'est pourquoi, la réaction ne peut être menée qu'à haute température (de l'ordre de 300 - 450°C) en phase gazeuse [1-5]. Elle peut être réalisée à haute pression ou sous pression atmosphérique.

Les catalyseurs utilisés industriellement contiennent du chrome : oxyde de chrome fluoré [1], mélange d'oxyde et d'hydroxyde de chrome [2], oxydes mixtes de manganèse - chrome fluorés [3], nickel - chrome déposés sur AlF₃ [4].

Nous nous sommes intéressés en particulier à la fluoration en présence du catalyseur à base de nickel et de chrome déposés sur une alumine fluorée (Ni-Cr/AlF₃) [4]. Cette réaction est très sélective (sélectivité optimale de l'ordre 98%) et ne s'accompagne que d'une réaction d'élimination qui aboutit au CF₂=CHCl désigné F1122 :



La fluoration du F133a en F134a (5) est limitée thermodynamiquement. Dans les conditions de réaction, la variation d'enthalpie libre (ΔG) est en effet légèrement positive et égale à 27,8 kJ/mole (en négligeant la variation de ΔC_p entre 25°C et la température de réaction) [6]. Pour déplacer l'équilibre vers la formation du F134a, il est donc nécessaire de travailler avec un excès de HF.

La réaction d'élimination (6) est également thermodynamiquement défavorisée ($\Delta G^0 > 0$). L'introduction de HF en excès permet donc de déplacer l'équilibre vers la formation du F133a.

III. CONNAISSANCES CHIMIQUES DU CATALYSEUR Ni-Cr/AlF₃

Sur la molécule CF₃-CH₂Cl stabilisée par le groupement -CF₃, l'échange chlore - fluor étant difficile, l'alumine et l'alumine fluorée sont insuffisamment actives pour permettre la réaction (5) qui, de ce fait, nécessite un catalyseur plus efficace. Nous avons donc étudié le catalyseur Ni-Cr/AlF₃.

Il se présente sous forme de billes de un à deux millimètres de diamètre. Globalement, les étapes de sa préparation sont [4] :

- fluoration de l'alumine ;
- imprégnation de l'alumine fluorée, dans des conditions ambiantes, par une solution aqueuse de chlorure de nickel hexahydraté et d'acide chromique, avec une réduction simultanée des ions Cr⁶⁺ par le méthanol (probablement en Cr³⁺), puis séchage à basse température ;
- activation du catalyseur d'abord sous un mélange d'azote et d'acide fluorhydrique gazeux puis sous HF pur à haute température.

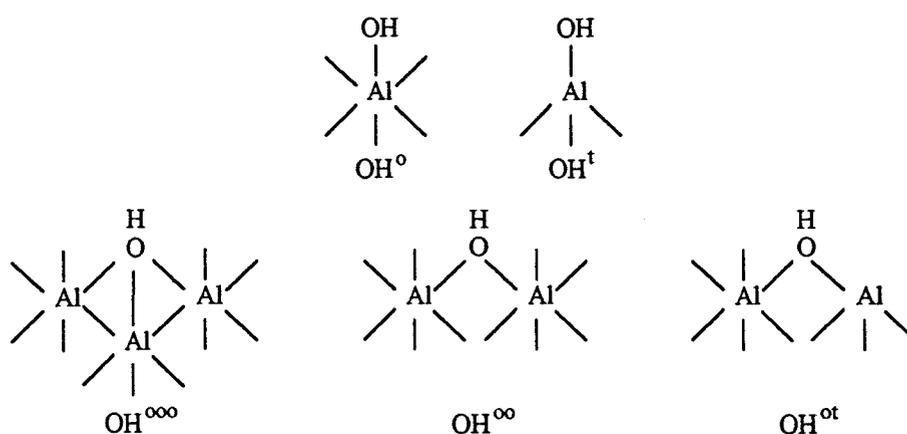
La synthèse de ce catalyseur nécessite l'utilisation de réactifs spécifiques et est susceptible de former, suite aux différents traitements de température et de fluoration, des produits intermédiaires. Dans le but d'une étude spectroscopique, il semble intéressant d'effectuer un bilan sur la connaissance structurale du support, des réactifs et des composés dont la présence est envisageable. De façon générale, certaines propriétés de catalyseurs supportés peuvent être prédites à partir de considérations propres au support et aux espèces imprégnées. On observe cependant certains phénomènes qui peuvent être attribués à une interaction synergique des deux phases.

III. 1) L'alumine et l'alumine fluorée

Parmi les alumines de transition, les phases γ et η Al₂O₃ sont les plus importantes catalytiquement. Leurs structures cristallographiques ont été établies par Lippens [7] et Knözinger [8]. Il s'agit de spinelle de type cubique légèrement déformée.

Selon le modèle idéal de Lippens, la structure de la surface des microcristallites est terminée par des plans cristallographiques bien définis [7]. A partir de considérations de pseudomorphisme de l'alumine, le type de surface principalement exposée pour la phase γ doit correspondre aux plans cristallographiques (110) et (100), alors que pour l'alumine η , il doit s'agir du plan (111). Chacun des plans (110) et (111) est représenté par deux types de couches constituées d'arrangements cationiques différents.

Conformément à ce modèle, Knözinger a étendu ces résultats à la caractérisation des sites catalytiques de surface [8]. Selon la règle de valence électrostatique de Pauling [9], la charge globale dans une structure cristalline stable doit être proche de zéro. Ce critère sera d'autant plus favorablement rempli que, pour des raisons énergétiques, seules les couches anioniques constituent la face externe du cristal. Ceci justifie l'apparition de groupements hydroxyles terminaux. Knözinger a dénombré, pour ces espèces, cinq configurations possibles suivant la nature du ou des cations auxquels elles sont liées, ainsi que leur position dans la couche terminale (figure I-1) [8]. En fonction de la présence des différents cations dans les sites à l'interface, ces configurations ne sont pas toutes observables pour un même plan cristallographique.



t désigne un cation en coordination tétraédrique et o en coordination octaédrique

figure I-1

Polyèdres de coordination des groupements hydroxyles de l'alumine

La fluoration de l'alumine s'accompagne de la disparition de groupements hydroxyyles de surface. Le schéma I-1 présente le mécanisme de réaction proposé [10-11].

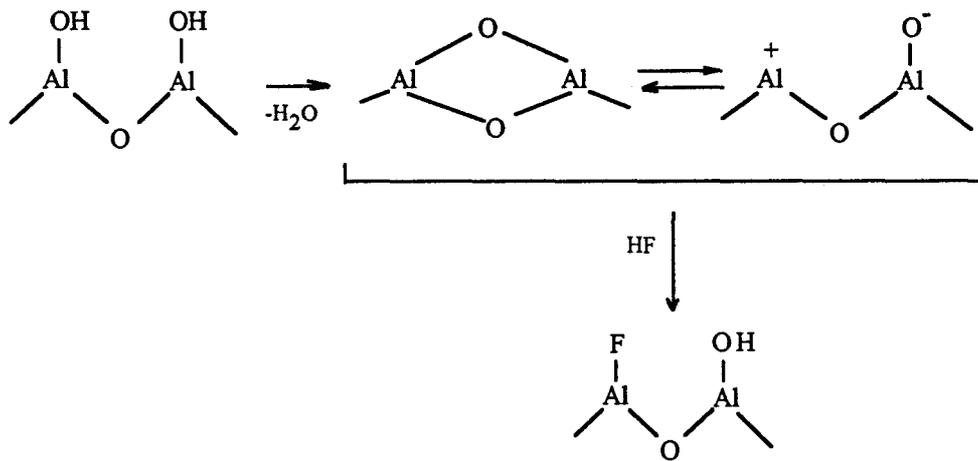


schéma I-1

Déshydratation de l'alumine et réaction avec HF.

La réaction se faisant à haute température provoque une déshydratation qui résulte de la condensation de groupements Al-OH et qui produit des espèces Al-O-Al. Il s'en suit la création de sites cationiques en coordination insaturée, avec lesquels les ions F^- réagissent.

Certains auteurs parlent également de substitution de groupements hydroxyyles par les atomes de fluor [12-14]. A faible taux de fluor, les hydroxyyles les moins acides disparaissent [11]. Pour des taux de fluor relativement importants, on observe un mélange d'alumine et d' AlF_3 [10] ou encore l'existence d'hydroxyfluorures d'aluminium [15]. La fluoration peut également entraîner la conversion complète de l'alumine en AlF_3 [16].

Les structures des fluorures d'aluminium et des hydroxyfluorures d'aluminium sont décrites par un réseau tridimensionnel d'octaèdres liés à leur sommet soit par des ions F^- ($[AlF_6]^{3-}$), soit par des ions F^- et des groupements OH ($[AlF_{6-x}(OH)_x]^{3-}$). Dans le fluorure d'aluminium, les octaèdres sont distordus alors que dans les hydroxyfluorures d'aluminium, ils sont réguliers [15]. Le fluorure d'aluminium AlF_3 existe sous différentes formes cristallographiques : α , β , γ [17-18]. La phase formée dépend des conditions expérimentales de préparation. Mais toutes évolueraient à haute température (supérieure à $500^\circ C$) vers la phase α .

L'alumine fluorée ne constitue pas à elle seule le catalyseur utilisé dans la réaction de fluoration du F133a. En effet, elle est imprégnée en particulier d'oxyde de chrome VI en milieu méthanolique. C'est pourquoi, nous nous intéressons aux composés formés de chrome.

III. 2) Structures cristallographiques des composés à base de chrome

Les principaux degrés d'oxydation du chrome sont les degrés 2, 3 et 6.

L'oxyde de chrome VI (CrO_3), précurseur utilisé pour la synthèse du catalyseur se décompose thermiquement à partir de 200°C . La réaction, thermodynamiquement favorisée de réduction en Cr_2O_3 est complète vers 420°C [19].

En solution aqueuse, l'ion Cr^{6+} est hydrolysé et forme des espèces neutres ou anioniques [19-20]. En solution basique, les ions monochromates CrO_4^{2-} jaunes dominent et, en milieu acide à des concentrations supérieures à 0,01M, ils se condensent en bichromates $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oranges. Sous des conditions extrêmes d'acidité et de concentration élevée en chrome, des polychromates tels que des trichromates $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ et des tétrachromates $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ plutôt rouges sont aussi présents en solution aqueuse.

L'oxyde de chrome III est le plus stable des oxydes ($T_f \text{Cr}_2\text{O}_3=2435^\circ\text{C}$). Il peut se présenter sous une forme hydratée (HCrO_2) cristallisée et stable jusqu'à 360°C [21-22]. Il cristallise en Cr_2O_3 vers 400°C [22].

L'oxyde de chrome II (CrO) ne se forme qu'à haute température (au-dessus de 500°C) en atmosphère réductrice [22].

L'acidité diminue quand le degré d'oxydation du chrome baisse [19]. Ainsi, CrO_3 est acide, Cr_2O_3 est amphotère et CrO est une base assez forte.

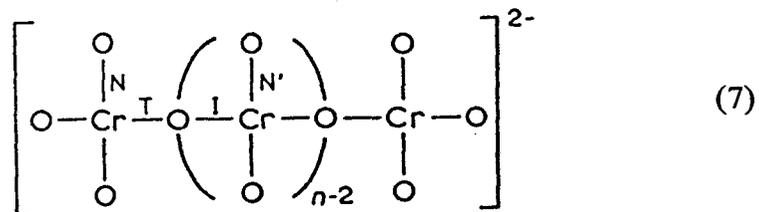
En dehors des composés du chrome II, III et VI, on a signalé un oxyde et un fluorure de chrome IV (CrO_2 et CrF_4), un fluorure de chrome V (CrF_5) et des oxydes intermédiaires tels Cr_5O_9 et Cr_3O_4 [19].

III. 2. 1) Combinaison d'oxygène et de chrome

III. 2. 1. 1) Structures des polychromates

Dans les polychromates, l'ion Cr^{6+} est dans un environnement tétraédrique. Ce cation peut être monomérique (CrO_4^{2-}), dimérique ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), trimérique ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) et tétramérique ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$) à la fois en solution aqueuse et en structure cristalline [23].

Les ions monochromates ont une symétrie tétraédrique régulière (Td) en solution aqueuse. Les ions dichromates contiennent un atome d'oxygène lié à deux groupements CrO_3 tandis que dans les trichromates, les deux groupements sont liés entre eux par un groupement CrO_4 . L'ion tétrachromate possède deux unités terminales liées entre elles par une unité Cr_2O_7 . La structure des polychromates peut être décrite par la formule [24] :



L'ion monochromate libre a une longueur de liaison Cr-O de 1,646 Å. Avec l'accroissement du degré de polymérisation, il est possible de définir deux critères [24] :

- une augmentation des longueurs de liaisons pontées terminales (type T) et internes (type I) ;
- une légère diminution des longueurs de liaisons non pontées (type N).

III. 2. 1. 2) *Structure cristalline de CrO₃* [25]

CrO₃ cristallise dans une structure orthorhombique présentée sur la figure I-2.

Il s'agit d'un polymère de tétraèdres CrO₄²⁻ avec deux liaisons terminales Cr=O et deux ponts Cr-O pour chaque Cr⁶⁺. Les octaèdres distordus ont des liaisons Cr-O pontées de 1,75 Å et terminales de 1,60 Å.

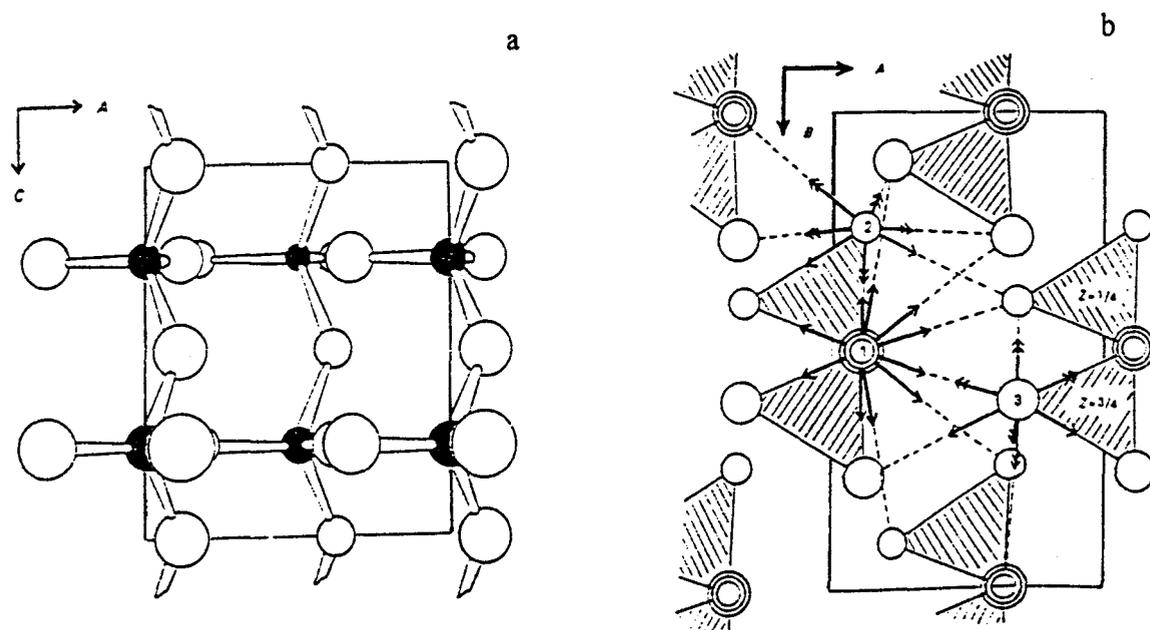


figure I-2 :

Structure d'une maille élémentaire de CrO₃

a) projection le long de l'axe B, b) projection le long de l'axe C (direction des chaînes des tétraèdres liés). Chaque atome d'oxygène a 12 proches voisins en contact avec d'autres atomes d'oxygène. Ces contacts sont visualisés par une flèche. Les doubles flèches indiquent deux voisins superposés. Les cercles concentriques indiquent, de même, des atomes superposés.

Il ne faut pas s'attendre à une présence dominante des ions Cr⁶⁺ dans le catalyseur Ni-Cr/AlF₃ puisque, pendant la synthèse, ce cation est réduit par le méthanol. Le degré d'oxydation trois est le plus probable.

III. 2. 1. 3) Structure cristalline de Cr_2O_3 [26-27]

Cr_2O_3 cristallise dans une phase dite $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ représentée par une structure hexagonale à maille rhomboédrique. Elle peut être considérée comme un arrangement d'ions O^{2-} légèrement déformé dont les 2/3 des interstices sont occupés par des ions Cr^{3+} . Chaque cation est entouré par six anions dont trois sont à une distance de 1,97 Å et trois autres à 2,02 Å. Cette structure est présentée sur la figure I-3.

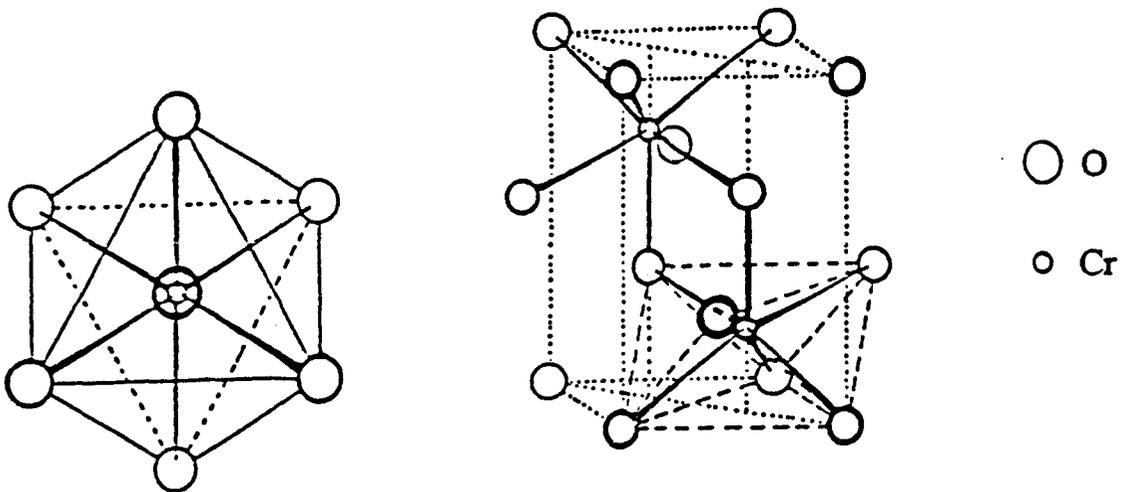


figure I-3 :
Structure d'une maille élémentaire de $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$.

III. 2. 2) **Combinaison du fluor et du chrome**

Lors de l'activation du catalyseur, le chrome sous forme oxyde subit un traitement thermique sous HF. Il existe peu de données sur l'état d'oxydation du chrome après fluoration. La substitution d'un ion O^{2-} par un ion F^- tend, en général, à déstabiliser les états d'oxydation les plus élevés.

A la température de réaction, le seul fluorure stable est CrF_3 . La structure la plus courante est de type hexagonale-rhomboédrique [28] : chaque atome de chrome est au centre d'un octaèdre régulier formé par les ions F^- , les liaisons Cr-F ont une longueur de 1,90 Å.

Ce fluorure de chrome peut être préparé par réaction de HF sur l'oxyde trivalent [29]. La fluoration de Cr_2O_3 par HF peut également donner un composé à haute température identifié comme CrOF [29]. Néanmoins, cet oxyfluorure de chrome trivalent n'est stable qu'aux hautes températures et se décompose peu à peu au cours du refroidissement.

Différents hydrates de fluorures de chrome trivalents peuvent être obtenus par traitement HF de Cr_2O_3 hydraté ou de CrO_3 en milieu réducteur [30-31]. Les fluorures de chrome hydratés sont d'ailleurs souvent utilisés comme matière première de catalyseurs de fluoration [5,31].

Enfin, la fluoration de CrO_3 permet la préparation d'oxyfluorures CrOF_4 et CrO_2F_2 mais ce sont des composés instables ($T_f < 100^\circ\text{C}$) [32-33]. L'oxyfluorure le plus stable serait CrOF_3 (CrV) dont la température de fusion est de 300°C [34].

III. 3) Structures cristallographiques des composés à base de nickel

L'imprégnation du chrome sur l'alumine fluorée étant réalisée simultanément à celle du chlorure de nickel hexahydraté, un rappel structural sur les composés à base de nickel s'impose également.

III. 3. 1) Structure cristalline des chlorures de nickel

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ possède une structure cristalline appartenant au groupe d'espèce monoclinique (C_{2h}). Il comporte une molécule par maille. Il est constitué d'unités $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ octaédriques liées entre elles par liaisons hydrogène par deux molécules d'eau, communément appelées eau du réseau. Les quatre molécules d'eau de chaque octaèdre, appelées eau coordonnée, forment un carré presque parfait autour de l'axe de l'octaèdre formé par la molécule linéaire

Cl-Ni-Cl [35]. Les liaisons Ni-Cl et Ni-O ont respectivement une longueur de 2,38 Å et 2,10 Å [36]. Cette structure est présentée sur la figure I-4.

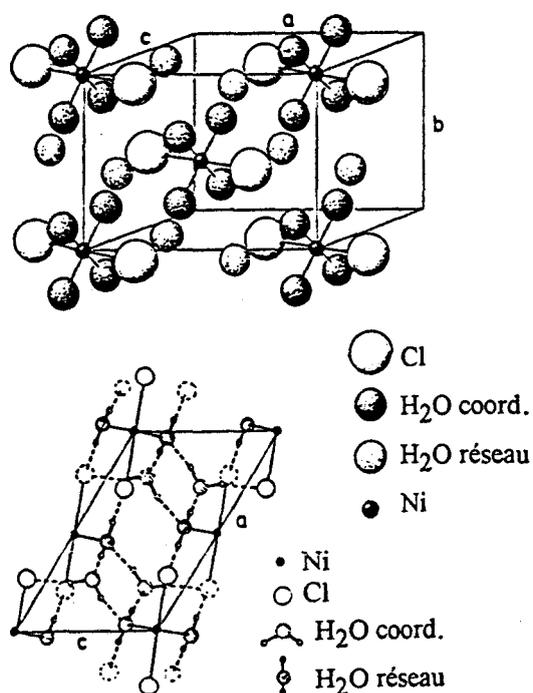


figure I-4 :

Structure d'une maille de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et projection selon l'axe b montrant l'orientation de l'eau et le réseau des liaisons hydrogène (lignes pointillées).

La structure de NiCl_2 anhydre est telle que chaque cation est au centre d'un octaèdre régulier d'ions Cl^- [37]. Chacun des sommets est commun à six octaèdres de façon à former une couche. La liaison Ni-Cl a une longueur de 1,81 Å.

III. 3. 2) L'oxyde et l'hydroxyde de nickel [38]

Le composé $\text{Ni}(\text{OH})_2$ n'est pas stable aux hautes températures. Il se décompose thermiquement dès 250°C, passe par un état métastable avant de former le réseau NiO à 300 - 350°C. La structure de NiO est de type NaCl c'est-à-dire cubique à face centrée (constitué d'octaèdres réguliers des deux atomes).

II. 3. 3) Combinaison du fluor et du nickel [36]

La fluoration du chlorure de nickel à 350°C avec F₂ forme du NiF₂. Ce composé peut également être préparé par réaction du chlorure de nickel avec HF au-dessus de 50°C ou par déshydratation de NiF₂.4H₂O dans une vapeur de HF à 350 - 400°C. On peut encore envisager sa synthèse par réaction du fluor sur les oxydes NiO et Ni₂O₃.

NiF₂ a une structure rutile tétragonale de type TiO₂. Elle est constituée d'octaèdres NiF₆ légèrement comprimés tétragonalement, les distances Ni-F étant de 2,01 Å et 1,98 Å.

On décrit des hydrates de fluorures de nickel, mais seul le tétrahydrate apparaît sur le diagramme de cristallisation du système NiF₂-H₂O.

III. 4) Les composés mixtes nickel - chrome

On distingue deux oxydes mixtes nickel - chrome selon le degré d'oxydation du chrome (III ou VI) : le chromate de nickel (NiCrO₄) et le chromite de nickel (NiCr₂O₄).

NiCrO₄ est orthorhombique avec une unité tétramoléculaire [39]. Chaque atome de chrome est au centre d'un octaèdre d'atomes d'oxygène distordu qui partage deux sommets avec un autre, formant ainsi une chaîne. L'atome de nickel, dans un site tétraédrique, est entouré par quatre atomes d'oxygène appartenant à trois chaînes octaédriques différentes. Dans l'octaèdre, la liaison Cr-O a une longueur de 1,95 Å ou 2,03 Å.

NiCr₂O₄ est une spinelle normale [40]. Les ions Ni²⁺ occupent les sites tétraédriques du réseau d'atomes d'oxygène cubique à face centrée et les ions Cr³⁺ occupent les sites octaédriques. Les distances Cr-O sont estimées à 1,98-1,99 Å. La structure a une distorsion tétragonale en dessous de 310°C.

IV. CONNAISSANCES SPECTROSCOPIQUES DU CATALYSEUR Ni-Cr/AlF₃

Aucune analyse vibrationnelle n'a été réalisée jusqu'à présent sur les catalyseurs mixtes nickel - chrome déposés sur une alumine fluorée. Les études concernent des composés du nickel et du chrome, des aluminés fluorés ou non fluorés et, éventuellement, un composé du nickel ou du chrome imprégné le plus souvent sur une alumine non fluorée.

IV. 1) La spectrométrie infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une technique très utilisée en catalyse car peu de méthodes physiques permettent d'obtenir des informations sur la nature du catalyseur et ses propriétés superficielles. Lorsque ces dernières sont dues à l'existence de groupements tels que les hydroxyles, elles peuvent être étudiées directement.

Mais, un grand nombre de sites superficiels ne peuvent être révélés que par l'utilisation d'une sonde c'est-à-dire d'une molécule susceptible d'être adsorbée sur ces sites et présentant des vibrations dont les changements de fréquences sont reliés à la nature des sites.

Ces deux types d'étude s'appliquent très largement aux aluminés de transition. Knözinger, s'intéressant aux groupements OH de surface des aluminés γ et η , associe une fréquence de vibration à chacun des cinq types d'hydroxyles qualifiés de libres [8] et définis dans la partie III.1.

Le tableau I-2 présente, pour chaque couche, les fréquences d'élongation O-H associées aux trois plans cristallographiques (111), (110), et (100). Elles se situent dans une région relativement étroite s'étendant de 3800 à 3700 cm⁻¹.

Leur classification selon l'ordre croissant $\text{OH}^{\text{ooo}} < \text{OH}^{\text{ot}} < \text{OH}^{\text{oo}} < \text{OH}^{\text{t}} < \text{OH}^{\text{o}}$ traduit une augmentation de la fréquence quand le nombre de coordination de l'atome d'oxygène diminue.

Plans cristallo-graphiques	Couches	Configurations	Coordination de l'anion Al(VI)	Coordination de l'anion Al(IV)	ν (O-H) cm^{-1}
(111)	B	 OH ⁰⁰⁰	3	-	3700-3710
	B	 OH ⁰⁰	2	-	3740-3745
	A	 OH ^{0t}	1	1	3730-3735
	A	 OH ^t	-	1	3760-3780
	A, B	 OH ⁰	1	-	3785-3800
(110)	C	 OH ⁰⁰	2	-	3740-3745
	C	 OH ^t	-	1	3760-3780
	D	 OH ⁰	1	-	3795-3800
(100)		 OH ⁰	1	-	3785-3800

 : atome d'oxygène ou groupement hydroxyle ; ● : Al (VI) ; ○ : Al (IV)

tableau I-2
Fréquences d'élongation des groupements OH
selon leur configuration et le plan cristallographique

Les fréquences les plus faibles se rapportent aux hydroxyles les plus acides (protons de surface faiblement liés). L'augmentation de la basicité du groupement déplace la bande à une fréquence plus haute [8]. Des calculs de mécanique quantique de clusters modèles confirment ces conclusions [49]. Ils montrent que l'acidité augmente selon la séquence : $\text{OH}^\circ < \text{OH}^t < \text{OH}^{\circ\circ} < \text{OH}^{ot} < \text{OH}^{\circ\circ\circ}$ tandis que les fréquences de vibration calculées décroissent dans l'ordre $\text{OH}^t > \text{OH}^\circ > \text{OH}^{\circ\circ} > \text{OH}^{ot} > \text{OH}^{\circ\circ\circ}$. Néanmoins, l'ordre des fréquences des sites monocoordonnés est inversé par rapport aux interprétations de Knözinger.

Certains auteurs observent sur les alumines des vibrations d'élongation des OH libres en dessous de 3700 cm^{-1} [12,41-42]. Des traitements thermiques mettent en évidence des stabilités différentes de ces hydroxyles [12, 41-42]. De plus, Parkyns prouve une influence du prétraitement de l'alumine sur l'adsorption du dioxyde de carbone et établit une corrélation entre les groupements OH et la formation d'espèces bicarbonates en surface [43]. Ainsi, pour des températures relativement faibles ($<500^\circ\text{C}$), une concentration importante d'hydroxyles subsiste sur la surface et du CO_2 est adsorbé sous forme de bicarbonates alors qu'à hautes températures ($800 - 1000^\circ\text{C}$), tous les hydroxyles sont éliminés et les espèces carbonées ne sont plus observées.

De nombreux travaux prouvent également l'intérêt des deux types d'analyses directes et indirectes pour suivre l'effet d'une fluoration sur la surface de l'alumine [10-13].

L'étude directe sur les groupements hydroxyles permet de mettre en évidence leur remplacement progressif par des atomes de fluor [10,12-13]. L'analyse indirecte par l'intermédiaire de la pyridine prouve l'apparition, après fluoration, de centres réactifs favorables à la formation d'ions pyridinium [12]. L'adsorption de pyridine et d'ammoniac sur une alumine faiblement fluorée permet aussi de déterminer une évolution du nombre de sites acides et de leur force après fluoration [11].

Morterra s'intéresse en particulier à trois composés AlF_3 très fortement fluorés (de 64,5% à 66% de fluor c'est-à-dire proche de la stoechiométrie théorique (67,8%) de AlF_3) [16]. Des expériences d'adsorption de CO , de CO_2 et de pyridine lui permettent d'identifier sur ces préparations, malgré leur teneur élevée en fluor, une quantité non négligeable d'îlots oxydiques en surface. Ces sites représentent des types différents de groupements hydroxyles. Par une étude

directe *in situ* de ces composés, il prouve également une importance mineure des phases cristallines (γ et β) sur les caractéristiques spectrales, tandis que le procédé de préparation introduit des différences notables dans la masse et en surface, attribuées à des impuretés. Au contraire, Shinn observe dans la région des modes d'élongation Al-F quelques modifications spectrales liées au type de phase cristalline de AlF_3 [18].

Dans le cas particulier des échantillons à base de chrome, Cr_2O_3 est analysé par Zecchina [44-46] et Schraml [47]. Ils mettent en évidence un mécanisme de déshydratation avec départ progressif d'eau physisorbée, de groupements hydroxyles par condensation et, enfin d'eau de cristallisation. A partir de ces connaissances et de l'utilisation de sondes, il leur est possible de déduire la structure superficielle de Cr_2O_3 après déshydratation. Ils définissent ainsi une hétérogénéité à la fois de ligand et de coordination. Celle-ci est mise en évidence sur la figure I-5 [45]. Chacun des sites illustrés est un site d'adsorption particulier.

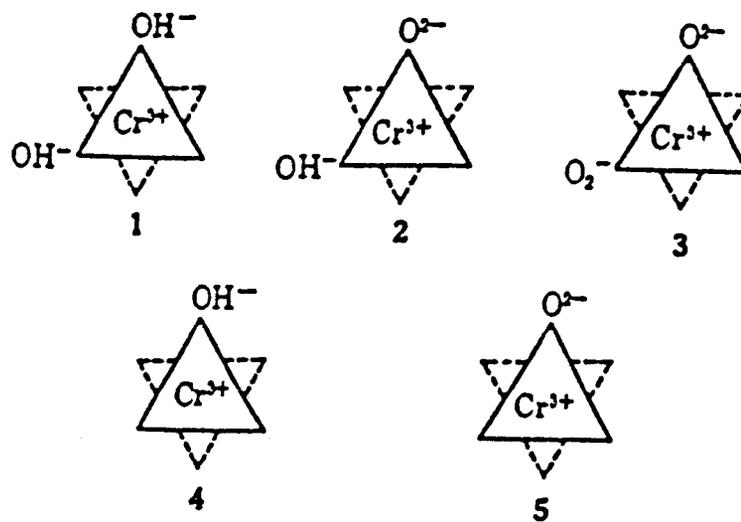


figure I-5 :
Structure superficielle de Cr_2O_3

Par exemple, l'influence de l'oxygène sur la structure en surface de Cr_2O_3 cristallisé ou amorphe a été analysée par spectroscopie infrarouge [45,47-48]. Son adsorption à température ambiante sur $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ complètement déshydroxylé produit trois groupes de bandes à $1040 - 970 \text{ cm}^{-1}$, $900 - 880 \text{ cm}^{-1}$, $850 - 750 \text{ cm}^{-1}$ [45]. Le premier, le plus intense, est constitué à température ambiante de cinq absorptions interprétées comme représentant les fréquences d'élongation de liaisons $\text{Cr}=\text{O}$. L'adsorption d'oxygène sur Cr_2O_3 amorphe se caractérise par une bande de vibration large à environ 1000 cm^{-1} , exempte de structures fines [45].

Après traitement thermique de $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$, Schraml met en évidence dans la région $1025 - 920 \text{ cm}^{-1}$ des bandes infrarouge qu'il attribue également à des liaisons doubles $\text{Cr}=\text{O}$ [47]. Mais, contrairement à Zecchina [45], aucune adsorption d'oxygène n'est impliquée puisque l'échantillon est traité dans un flux continu d'argon purifié. Dans les mêmes conditions, dans la région des modes d'élongation $\text{Cr}=\text{O}$, l'oxyde de chrome amorphe fait apparaître des bandes beaucoup plus faibles [47].

Les études par infrarouge d'oxyde de chrome déposé se limitent à des supports non fluorés : $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [50-51], $\text{CrO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{CrO}_3/\text{ZrO}_2$ et $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ [51]. Elles démontrent une consommation séquentielle des groupements hydroxyles à la surface du support par imprégnation de l'oxyde.

Les bandes relatives aux vibrations d'élongation chrome-oxygène des oxydes de chrome VI apparaissent dans la région $990 - 860 \text{ cm}^{-1}$ [24,52-53]. Elles sont souvent obturées par la forte absorption du support oxyde sous 1000 cm^{-1} . Néanmoins, par traitement thermique *in situ*, des bandes sont détectables entre 1030 et 1000 cm^{-1} et sont attribuées à des liaisons doubles $\text{Cr}=\text{O}$ issues du processus de déshydratation [51].

En ce qui concerne les catalyseurs à base de nickel, les analyses spectroscopiques sont consacrées au nickel déposé, à très faible charge pondérale (1%), sur une alumine [54-55]. L'adsorption de CO , CO_2 et NO a été utilisée pour étudier et comparer la surface d'une alumine faiblement fluorée avec celle de catalyseurs mixtes nickel - molybdène sur ce support [55].

IV. 2) La spectrométrie de diffusion Raman

La spectrométrie Raman se présente comme une technique en pleine expansion grâce à l'amélioration de la technologie, notamment les sources laser et les détecteurs. Néanmoins, contrairement à la spectrométrie infrarouge, elle n'est pas encore très répandue dans le domaine de la catalyse.

Aucun catalyseur supporté sur une alumine fluorée n'a fait l'objet, à notre connaissance, d'études par Raman. Les analyses portent souvent sur des catalyseurs formés de supports oxydes tels que Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 [51,56-59].

En effet, la spectrométrie Raman s'avère être une méthode tout à fait adaptée à l'étude des structures moléculaires de phases oxydes supportées : si les oxydes à caractère covalent tels que CrO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , WO_3 ... donnent lieu à une diffusion Raman importante, les oxydes à caractère ionique comme Al_2O_3 , SiO_2 et les zéolithes diffusent peu. Par exemple, le composé Al_2O_3 ne possède aucune raie Raman dans la région $1100 - 100 \text{ cm}^{-1}$. Cette propriété fait de la diffusion Raman, la seule spectroscopie capable de détecter des vibrations d'espèces adsorbées dans un domaine où le support présente des bandes d'absorption intenses.

La spectrométrie Raman permet de distinguer, selon leur degré d'oxydation, deux types d'oxydes métalliques supportés sur l'alumine γ .

Les oxydes à haut degré d'oxydation tels que les oxydes de chrome VI sont adsorbés sur la surface du support sans être incorporés dans la matrice Al_2O_3 .

Les catalyseurs constitués d'oxyde de chrome VI déposé sur une alumine ont été largement étudiés par spectrométrie Raman dispersive [51,56-59]. Les interprétations s'appuient principalement sur les analyses des solutions aqueuses et de composés solides d'oxyde de chrome de référence [20,53,60]. Les solutions possèdent selon leur pH et leur concentration en chrome des espèces oxo différentes. Cependant, les oxydes de chrome VI se caractérisent tous, dans la région $1000 - 840 \text{ cm}^{-1}$, par des raies fortes relatives aux modes d'élongation chrome-oxygène et

dans la zone $400 - 300 \text{ cm}^{-1}$, par des bandes d'intensité plus modérée dues aux modes de déformation.

Il est établi que l'état moléculaire des oxydes de chrome VI supportés dépend principalement de la concentration en chrome, du pH de la solution et de la température de calcination [51,56-59]. On a également démontré une influence sur la structure en surface de la puissance laser excitatrice ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) [56,59].

En effet, dans des conditions ambiantes, les oxydes de chrome VI supportés et, de façon plus générale, les oxydes métalliques déposés sur un support oxyde, sont constitués d'eau adsorbée. Leurs structures superficielles ressemblent donc à celles des espèces en solution aqueuse.

La déshydratation altère la structure des oxydes de chrome et entraîne la formation d'espèces oxydes dites déshydratées [51,57-59]. Ainsi, l'examen par spectrométrie Raman d'oxyde de chrome VI supporté a permis de mettre en évidence la formation d'une bande autour de 1000 cm^{-1} , soit par augmentation de la puissance laser, soit par déshydratation *in situ*. Par exemple, une raie apparaît de plus en plus intense à 1016 cm^{-1} avec le passage d'une puissance laser de 1 mW à 100 mW sur $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ contenant 3% de chrome [59]. Cette raie est également créée vers 1005 cm^{-1} par déshydratation *in situ* [51,57-58]. Elle existe aussi dans les mêmes conditions d'analyse, lorsque CrO_3 est supporté sur d'autres oxydes : pour TiO_2 à 1010 cm^{-1} , pour ZrO_2 à 1030 et 1010 cm^{-1} [51,58]. Dans tous les cas, la formation de cette bande traduit une désorption d'eau résultant d'une calcination ou d'une déshydratation induite par le laser. Elle est attribuée à une liaison $\text{Cr}=\text{O}$.

Pour des hautes charges en chrome, à des températures de calcination élevées, il est démontré en particulier que les ions Cr^{6+} deviennent instables sur les supports oxydes et sont réduits en phase cristalline $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ [56-57,59].

L'oxyde de chrome III fait aussi l'objet d'études par spectroscopie Raman. Son spectre diffère en fonction de son caractère amorphe ou cristallisé [47,61]. Le spectre de $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ est très caractéristique avec une bande vers 547 cm^{-1} (A_{1g}) et des raies plus faibles vers 617 cm^{-1} (E_g), 352 cm^{-1} (E_g) et 290 cm^{-1} (E_g) [61].

La spectrométrie Raman permet de mettre en évidence des changements de la structure superficielle de Cr_2O_3 amorphe en fonction de la température. Par augmentation progressive de la puissance laser, Schraml souligne en effet, que des sites $\text{Cr}=\text{O}$ de surface en coordination insaturée sont créés dans la région située autour de 1000 cm^{-1} [47]. Il interprète ce résultat comme l'effet d'un échauffement sous le faisceau laser qui provoque la désorption d'eau physisorbée. Parallèlement à la formation de ces sites, le degré de cristallisation de l'oxyde de chrome augmente [47].

Contrairement aux oxydes de chrome VI supportés, les oxydes métalliques à faible degré d'oxydation tels que Ni^{2+} peuvent être adsorbés dans le support comme spinelle de surface NiAl_2O_3 [62].

Les espèces appartenant à cette catégorie possèdent généralement des bandes fortes dans la région $800 - 300\text{ cm}^{-1}$. Payen a caractérisé l'interaction nickel - alumine sur un catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [62]. Sur le spectre superposé à une forte fluorescence, pour de faibles teneurs en nickel, seul est détecté l'ion nitrate provenant de la solution d'imprégnation. En revanche, aux teneurs élevées, le catalyseur révèle des interactions métal - support via la formation d'une monocouche de NiAl_2O_3 .

D'autres auteurs se sont intéressés à l'analyse des composés NiO et $\text{Ni}(\text{OH})_2$ caractérisés par des raies relativement larges [63]. Les mesures étant effectuées à 77 K , l'enregistrement du spectre du précurseur $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ du catalyseur exige des conditions particulières d'analyse [35]. Les différentes bandes de diffusion Raman de ces produits seront précisées ultérieurement.

CHAPITRE II

*Etude par réflexion diffuse "in situ"
du catalyseur Ni-Cr/AlF₃*

Ce chapitre est axé sur la définition et l'interprétation par spectroscopie infrarouge d'une empreinte spectrale caractéristique du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ dans différents états : imprégné, activé sous HF et désactivé. Cette étude réalisée *in situ* permet d'appréhender l'échantillon dans des conditions proches de celles de son utilisation.

Cependant, la caractérisation des fonctions chimiques à partir du spectre infrarouge ne peut être envisagée directement par l'analyse du catalyseur bimétallique particulièrement complexe. Elle exige une étude préalable du support fluoré (AlF₃) et de catalyseurs simplifiés monométalliques composés de nickel ou de chrome seul, déposé sur l'alumine fluorée (Ni/AlF₃ ou Cr/AlF₃).

I. CHOIX DE LA METHODE D'ANALYSE INFRAROUGE

La détermination de la méthode la plus adaptée à notre étude a été réalisée sur le catalyseur Ni-Cr/AlF₃ imprégné et séché à basse température.

La transmission étant la technique la plus couramment utilisée, il semble naturel en première approche d'exploiter ses possibilités.

I. 1) La transmission

Cette méthode nécessite souvent un conditionnement des échantillons en fines pastilles obtenues sous forte pression.

L'absorption intense du catalyseur dans le moyen infrarouge ne permet pas d'envisager une préparation à partir de l'échantillon pur. La figure II-1 présente donc le spectre de transmission d'une pastille de 100 mg composée de 1% du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ dispersé dans du chlorure de potassium et compressée sous 7000 kg/cm² (le KCl est pris comme référence).

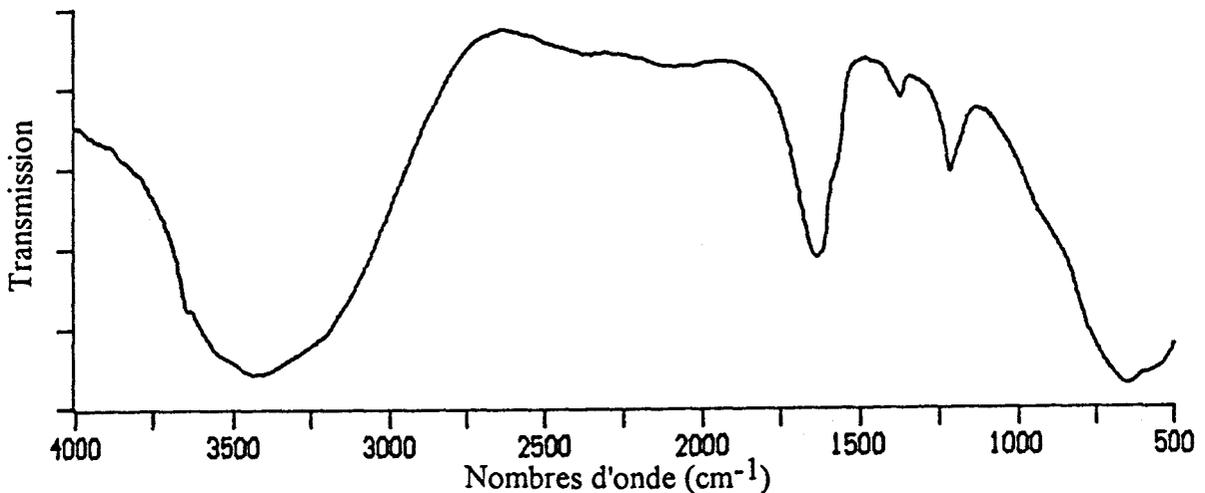


figure II-1 :

Spectre de transmission du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ dispersé à 1% dans KCl

Le spectre est tout à fait exploitable dans la région $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ à condition de travailler à cette faible concentration de catalyseur dans KCl. Il révèle une forte présence d'eau mise en évidence par la bande large et intense dans la région $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$. Cette eau risque de gêner l'interprétation du spectre et elle nous éloigne des conditions réelles de fonctionnement du catalyseur à haute température. Le pastillage responsable d'une forte compacité des grains n'est pas favorable à la déshydratation. La pression exercée risque aussi d'affecter la structure du catalyseur, n'avantage pas les échanges solide-gaz prévus ultérieurement et peut modifier les propriétés réactionnelles du solide. Dans le cas, par exemple, d'une substitution isotopique, il est possible que des régions inaccessibles à H_2O ou D_2O se forment pendant la compression [64].

Une autre technique de transmission appelée la transmission diffuse pourrait être envisagée pour éviter la compression. Mais cette méthode limite la zone spectrale exploitable et ne sera étudiée qu'au chapitre IV.

I. 2) La réflexion diffuse

La réflexion diffuse est une technique qui pallie aux inconvénients précédemment évoqués et qui, de ce fait, nous est apparue comme la plus appropriée à la caractérisation du catalyseur.

I. 2. 1) Principe

Lorsqu'une préparation est analysée par réflexion diffuse, la lumière incidente peut y pénétrer et se propager par le jeu de la réflexion multiple, de la transmission, de la réfraction et de la diffraction aux interfaces (particule/milieu) rencontrées. L'analyse ne se fait donc plus sur la composante transmise du faisceau, mais sur une partie de la lumière diffusée qui peut être perçue comme lumière réfléchie sortant au-dessus de la surface de l'échantillon illuminé.

Cette réflexion est favorisée pour des particules significativement plus petites que la longueur d'onde du faisceau incident.

Si la taille des particules est plus grande que la longueur d'onde de la radiation, une partie de la lumière est réfléchi sur les faces orientées au hasard des grains. La réflexion diffuse est donc, dans ce cas, la contribution de deux composantes distinctes : la réflexion de Fresnel (dite encore réflexion spéculaire) et la réflexion de Kubelka-Munk. Les deux types de réflexion sont schématisés sur la figure II-2.

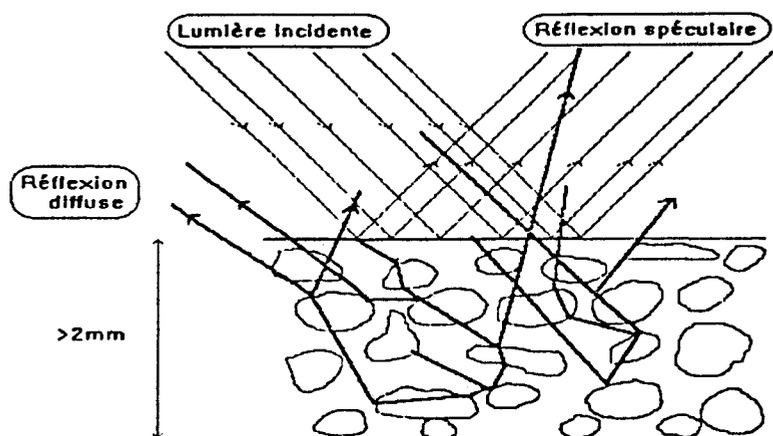


figure II-2

Les deux types de réflexion : diffuse et spéculaire

Ces deux composantes obéissent à des lois qui leur sont propres. Il est donc nécessaire de pouvoir éliminer l'une ou l'autre lors d'applications pratiques : un spectre dans lequel l'une de ces composantes n'est pas prépondérante est inutilisable.

La grandeur mesurée par l'instrument correspond à l'énergie lumineuse réfléchi par l'échantillon. Et on mesure le rapport :

$$R_D = I_m / I_{ref}$$

I_m est le spectre simple faisceau de l'échantillon, tandis que I_{ref} est le spectre simple faisceau du matériau de référence le plus proche possible d'un diffuseur idéal. I_{ref} est donc une estimation du signal incident atténué par l'accessoire de réflexion diffuse. Nous utiliserons KCl comme diffuseur idéal. Les spectres présentés utilisent donc comme référence le spectre simple faisceau de KCl.

La composante diffuse est régie, à l'échelle microscopique, par la loi de Beer-Lambert. Ce n'est plus le cas au niveau macroscopique car le chemin optique de la radiation n'est plus défini. Mais moyennant certaines conditions expérimentales et une transformation mathématique simple s'appuyant sur la théorie de Kubelka-Munk [65], R_D peut être relié linéairement à la concentration et utilisé à des fins d'analyses quantitatives.

I. 2. 2) Instrumentation

Différents montages peuvent être utilisés pour obtenir un spectre de réflexion diffuse dans le moyen infrarouge. Moradi [66] en définit un certain nombre dans sa thèse. Le montage utilisé est fabriqué par Harrick Scientific Corporation (figure II-3).

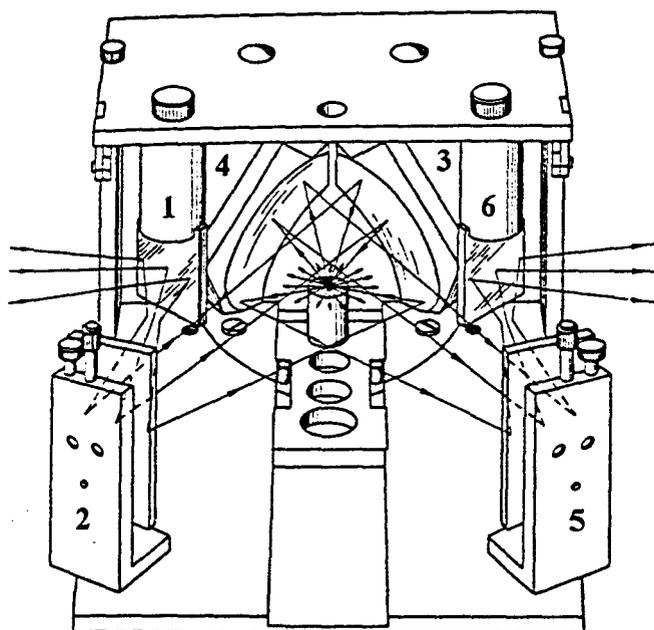


figure II-3 :
Accessoire "Praying Mantis" en deux dimensions,
M1, M2, M5, M6 miroirs plans, M3 et M4 miroirs ellipsoïdaux

L'accessoire Praying Mantis se compose de six miroirs disposés symétriquement deux à deux par rapport au plan de focalisation sur l'échantillon (plan vertical passant par le plan focal commun aux deux miroirs ellipsoïdaux). Le faisceau infrarouge arrive de l'interféromètre sur un miroir plan (1) réglable en rotation autour d'un axe vertical. Il est dévié sur un deuxième miroir (2) également réglable de façon à couvrir le premier miroir ellipsoïdal (3). Ce dernier focalise le faisceau sur l'échantillon situé au niveau du foyer commun des deux calottes ellipsoïdales. Le second miroir ellipsoïdal (4), identique au premier, collecte 20% de la lumière diffusée. Le trajet optique est recomposé par deux miroirs plans (5) et (6).

Ce dispositif a été conçu de façon à ce que les directions d'incidence et de collection puissent éliminer la réflexion spéculaire.

I. 2. 3) Alignement optique de l'accessoire

Lors des mesures de réflexion diffuse, l'intensité de la lumière diffusée est faible, et l'accessoire Harrick ne permet de collecter que 20% de l'énergie totale diffusée. L'énergie arrivant au niveau du détecteur est donc fortement atténuée. De ce fait, pour avoir de bonnes mesures avec un rapport signal/bruit appréciable, il est nécessaire de travailler dans les conditions de rendement optimum de l'accessoire.

Deux miroirs plans, l'un horizontal, l'autre incliné à $30,75^\circ$ par rapport à l'horizontale, peuvent être positionnés à la place de l'échantillon pour effectuer l'alignement et la focalisation du faisceau incident. Le miroir plan horizontal équivaut à un échantillon ne délivrant qu'une réflexion diffuse, puisque l'angle de collection de la lumière ne prend pas en compte l'angle solide comprenant la réflexion spéculaire.

L'alignement et la focalisation avec l'un ou l'autre des miroirs sont d'autant plus délicats que le faisceau incident émergent du compartiment interférométrique est exempt de toute radiation visible. Nous avons utilisé un "convertisseur infrarouge" pour visualiser le trajet optique du faisceau et pour effectuer un réglage grossier des différents miroirs. Une partie de l'énergie

atteint le détecteur et produit un signal électronique sur lequel il est possible d'optimiser l'alignement et la focalisation.

Précisément, le réglage s'effectue comme suit :

- Le miroir M1 est ajusté de façon à y centrer le faisceau lumineux incident. On modifie alors les deux degrés de liberté du miroir M2 de façon à amener le faisceau au centre du premier miroir ellipsoïdal M3 fixe, réglé "par construction". Il focalise le faisceau sur le centre du miroir horizontal servant pour l'alignement.
- Le miroir plan incliné est positionné à la place de l'échantillon et est utilisé pour aligner la seconde moitié du montage. La lumière qu'il réfléchit est collectée par le miroir ellipsoïdal de sortie fixe et est renvoyée sur le miroir M5 équivalent à M2.
- Le miroir M5 est ajusté de façon à centrer le faisceau de sortie sur le miroir M6 qui le renvoie vers le détecteur.

L'optimisation du réglage s'effectue en reprenant plusieurs fois le même processus et en suivant l'énergie détectée. Quand l'accessoire est bien réglé, l'énergie atteignant le détecteur est de l'ordre de 50% du signal incident. On vérifie alors la bonne élimination de la réflexion spéculaire pour les échantillons à surface horizontale en remplaçant le miroir incliné par le miroir plan à la position de l'échantillon. L'intensité détectée doit être nulle. Si une lumière spéculaire est détectée, elle doit être éliminée par ajustement de la hauteur du plan de l'échantillon grâce à une vis micrométrique.

I. 2. 4) Application au catalyseur Ni-Cr/AlF₃

Le spectre de réflexion diffuse du catalyseur pur présenté sous forme de billes ou broyé, est illustré sur la figure II-4. La région exploitable étant relativement étroite (2750 - 1750 cm⁻¹), cette méthode de préparation n'est pas utilisable pour l'identification de groupements vibrationnels dans la zone souhaitée 4000 - 500 cm⁻¹.

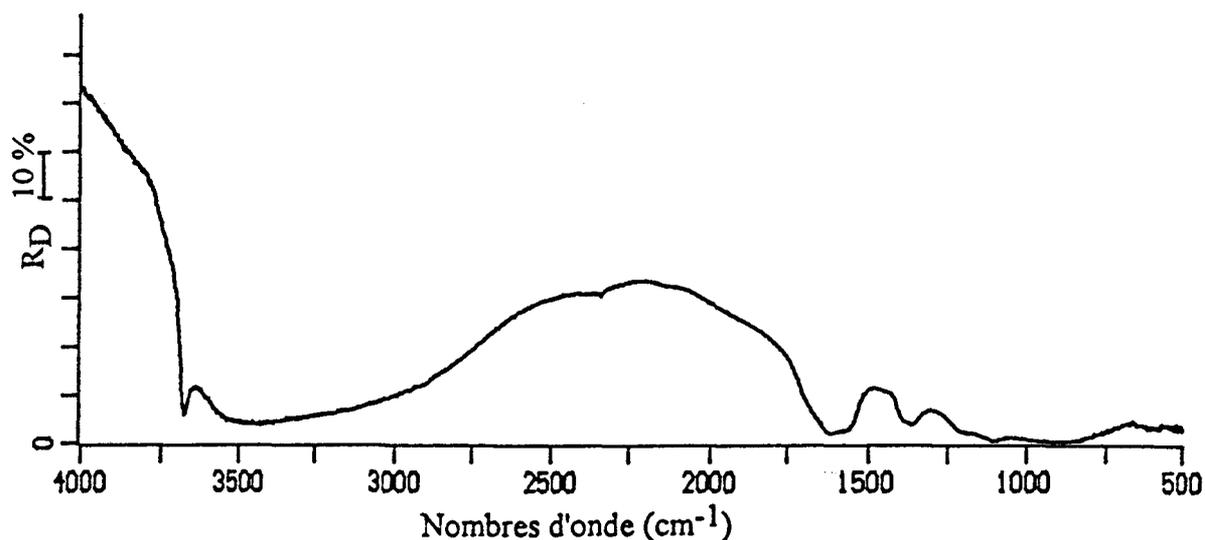


figure II-4 : Spectre de réflexion diffuse du catalyseur pur broyé

La dilution du catalyseur dans un dispersif transparent dans la région $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ permet d'éviter la saturation de certaines bandes, saturation provoquée par une absorption trop importante de la lumière par la matière pure. Puisque nous utilisons KCl en référence des spectres de réflexion diffuse, nous l'avons choisi comme dispersif. KCl possède les avantages d'être moins hygroscopique et moins sensible aux pollutions organiques que KBr. Il est également inerte et présente une bonne résistance aux chocs thermiques.

Le spectre de réflexion diffuse du catalyseur broyé dispersé à 5% dans KCl est présenté sur la figure II-5. Il couvre la gamme $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$ sans saturation de bandes, en maintenant une intensité suffisante aux raies les plus faibles.

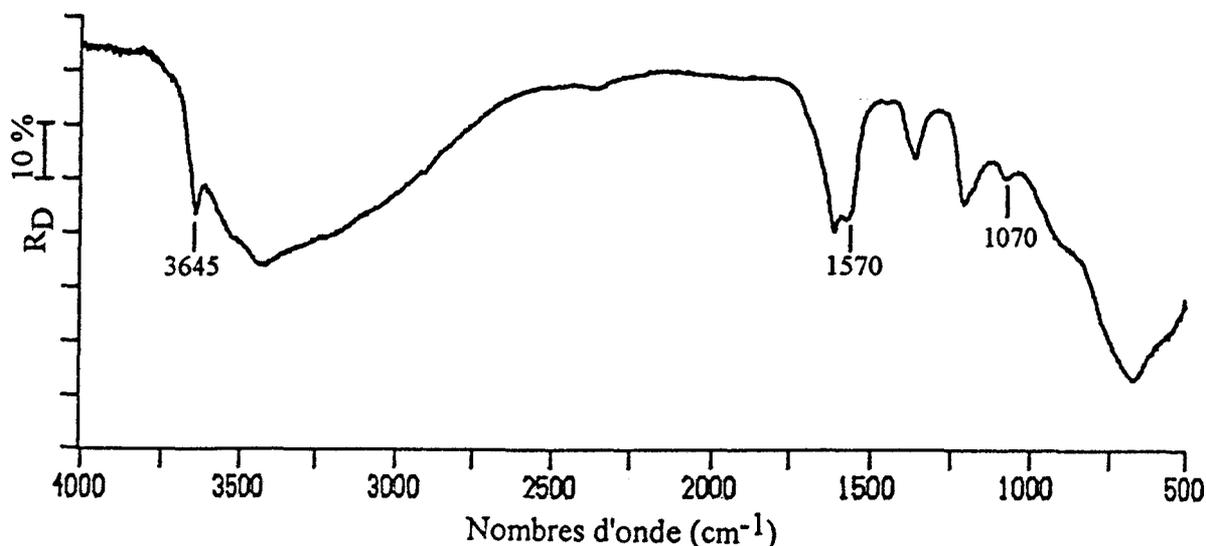


figure II-5: Spectre de réflexion diffuse du catalyseur dispersé à 5% dans KCl

I. 3) Etude comparative des spectres de transmission et de réflexion diffuse

Bien qu'issue d'un phénomène complexe, la réflexion diffuse délivre une information spectrale très proche, dans la plupart des cas, de celle obtenue par transmission.

En ce qui concerne le catalyseur Ni-Cr/AlF₃, malgré la faible intensité du signal, le spectre obtenu en réflexion diffuse (figure II-5) est comparable en rapport signal/bruit au spectre de transmission (figure II-1).

Les fréquences sont conservées, seules les intensités peuvent être modifiées : une préparation de 100 mg à 5% de catalyseur dans KCl analysée en transmission entraîne la saturation de bandes dans la région 1000 - 500 cm⁻¹ alors qu'en réflexion diffuse, le spectre est parfaitement exploitable sur toute la gamme spectrale 4000 - 500 cm⁻¹. Ceci peut provenir des propriétés optiques du composé qui influent sur la quantité de lumière absorbée et réfléchi sur le volume d'analyse et donc sur la profondeur de pénétration du faisceau incident.

La réflexion diffuse exalte les bandes les plus faibles et améliore leur résolution (composantes situées à 1070 cm⁻¹, 1570 cm⁻¹, 3645 cm⁻¹ et profil de la bande large dans la région 3600 - 3000 cm⁻¹).

De plus, même si le produit est broyé comme en transmission, il est étudié dans des conditions moins perturbantes, plus proches de son état réel et l'absence de pastillage facilite le processus de déshydratation. Les performances de la méthode peuvent encore être accrues par un contrôle *in situ* : en effet, il est possible d'adjoindre, à l'accessoire de réflexion diffuse, une cellule qui permet de suivre l'évolution de l'échantillon en fonction de la température en atmosphère contrôlée ou sous vide. Cette extension aux études thermiques est un avantage particulièrement intéressant puisqu'elle nous permettra d'approcher des conditions de fonctionnement du catalyseur.

En revanche, la réflexion diffuse est plus difficile à mettre en oeuvre que la transmission, principalement en raison de la faible intensité du signal détecté : 100 mg de KCl finement broyés, disposés dans la coupelle échantillon et analysés par réflexion diffuse ne produisent que 10% de l'intensité initiale contre 80% pour une pastille de 100 mg analysée par transmission.

II. MISE AU POINT D'UN PROTOCOLE DE DESHYDRATATION SUR LE CATALYSEUR Ni-Cr/AlF₃

II. 1) Description de la cellule d'analyse *in situ*

La cellule de réflexion diffuse utilisée est schématisée sur la figure II-6. Elle est commercialisée par Harrick Scientific Corporation sous la référence HVC-DR2 et est compatible avec l'accessoire Praying Mantis décrit plus haut. Elle est en acier inoxydable et permet d'enregistrer les spectres d'échantillons en atmosphère contrôlée (du vide à 2 ou 3 atmosphères) et à température variable (en théorie jusqu'à 600°C).

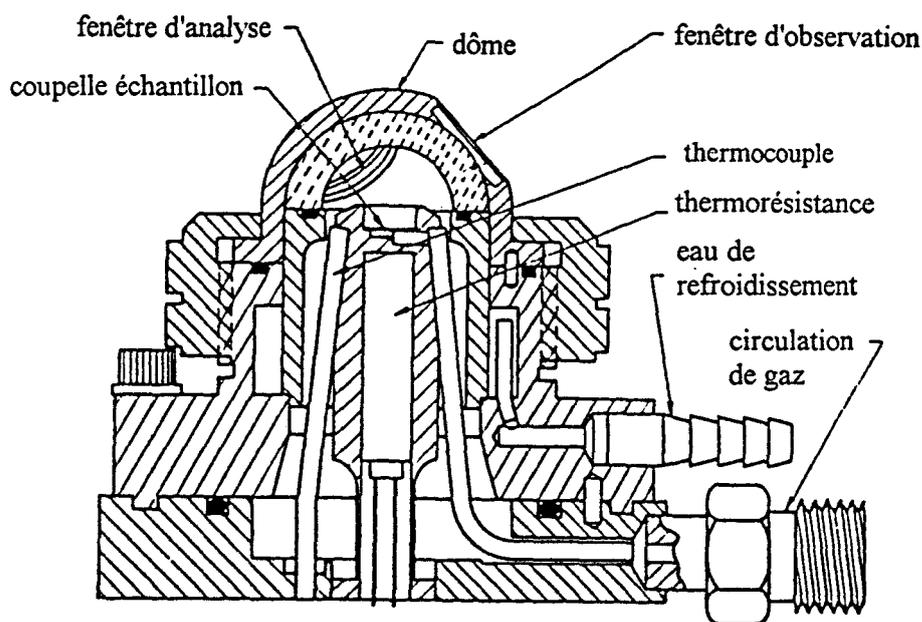


figure II-6 :
Vue en coupe de la cellule de réflexion diffuse

La cellule est constituée de deux parties distinctes :

- la base supporte la coupelle-échantillon en dessous de laquelle se trouve une cartouche chauffante et un thermocouple que nous avons adaptés à nos besoins. La cartouche est une thermorésistance cylindrique miniature noyée dans une poudre de magnésie entourée d'un cylindre métallique de diamètre 6,35 mm. Elle délivre une puissance de 175W proportionnelle à ses dimensions (33 W/cm^2). Le thermocouple de type K, chromel-alumel, permet une lecture de température comprise entre -200 et 1000°C. L'ensemble de ces éléments est connecté à une régulation de température programmable par rampes et par paliers.
- la partie supérieure de la cellule est constituée d'un dôme comportant trois ouvertures cylindriques. Une bague de serrage permettant de maintenir ce dôme peut être dévissée pour remplir la coupelle-échantillon. Deux ouvertures de 15 mm de diamètre sont dirigées vers l'avant et accueillent les fenêtres permettant le passage des radiations incidentes et collectées. La troisième ouverture de plus petite dimension (13 mm) est équipée d'une fenêtre en quartz permettant l'observation de l'échantillon lorsque la cellule est fermée. Les fenêtres sont fixées par une colle époxy. La paroi métallique de la cellule est refroidie par une circulation d'eau. Ainsi, au cours des traitements thermiques, les fenêtres d'analyses sont protégées et les problèmes d'émission thermique sont éliminés. Seule la colonne porte-échantillon est portée à la température de consigne.

Différents paramètres sont à prendre en compte dans la sélection du matériau constituant les fenêtres d'entrée et de sortie :

- la gamme spectrale à étudier (le matériau doit être transparent dans le moyen infrarouge $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$) ;
- ses propriétés thermiques et chimiques, en particulier son caractère plus ou moins amphotère et hygroscopique ;
- son indice de réfraction (la transmission diminue avec l'augmentation de l'indice de réfraction du matériau).

Malgré son indice élevé ($n=2,4$), le sélénure de zinc (ZnSe) nous est apparu comme le matériau répondant le mieux à ces critères. L'épaisseur des fenêtres utilisées est de 2 mm.

L'utilisation de la cellule de traitement s'accompagne encore d'une atténuation du signal détecté, du fait de l'absorption partielle par ZnSe et des ouvertures circulaires d'entrée et de sortie constituant de véritables diaphragmes. Ainsi, pour 100 mg de KCl sec et finement broyé considéré comme un bon diffuseur placé dans la cellule, le signal mesuré ne représente environ que 1% de l'intensité initiale. Avec un niveau de signal aussi faible, il est facile de comprendre l'importance des réglages effectués sur l'accessoire.

La coupelle-échantillon d'un diamètre de 7 mm correctement remplie contient environ 100 mg de KCl sec sur une épaisseur de 3 mm. L'échantillon doit avoir une surface plane régulière pour présenter une réflexion diffuse et homogène de la lumière incidente. Avec le montage optique utilisé, le volume de matière analysée correspondrait approximativement à un cylindre de 4 mm de diamètre et de 1 mm de hauteur [67].

La cellule est initialement équipée de trois ports de gaz conçus pour évacuer la chambre et contrôler l'atmosphère.

II. 2) Détermination de la température de travail

Le caractère particulier de cette étude et l'absence de référence bibliographique sur les composés nous a conduit, dans la phase de mise au point, à reproduire plusieurs fois la même séquence de traitement sur différentes prises d'essais des solides. De multiples enregistrements nous ont permis de montrer la fiabilité de la mesure spectrale.

II. 2. 1) Conditions expérimentales

Dans un premier temps, nous avons équipé un des ports de la cellule d'une vanne connectée à une pompe à vide qui permet d'atteindre un vide dynamique de 10^{-2} mbar.

Le catalyseur, broyé et dispersé à 5% dans KCl préalablement séché sous vide, est soumis au protocole suivant :

- réalisation du vide dans la cellule ;
- montée en température à raison de 5°C/min jusqu'à la consigne ;
- stabilisation à cette température pendant 4 heures ;
- refroidissement à température ambiante ;
- prise de spectre.

La cellule est évacuée en continu pendant le chauffage. Maintenu sous vide, elle est placée dans un spectromètre IRTF BRUKER IFS113 (annexe 1).

Pour pallier à la forte diminution d'intensité du signal mesuré et obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant, nous avons fixé le nombre d'interférogrammes accumulés à 500. La résolution est fixée à 4 cm^{-1} .

II. 2. 2) Evolution du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ en fonction de la température

La figure II-7 présente l'évolution du spectre du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ après traitement à 200°C, 250°C, 300°C et 350°C sous vide pendant quatre heures.

Un départ important d'eau entre 25° et 200°C est mis en évidence par l'atténuation des bandes larges relatives aux modes d'élongation (3500 - 3000 cm^{-1}) et de déformation (1640 - 1610 cm^{-1}) des molécules d'eau. Après chauffage à 350°C, l'intensité très faible de l'absorption dans la région 3500 - 3000 cm^{-1} montre que la déshydratation est presque complète. Cette évolution est confirmée par l'analyse thermogravimétrique (figure II-8) qui prouve une perte de masse totale de 16,8% jusqu'à 350°C dont 14,1% entre 25°C et 250°C et seulement de 2,2% au-dessus de 350°C jusque 500°C.

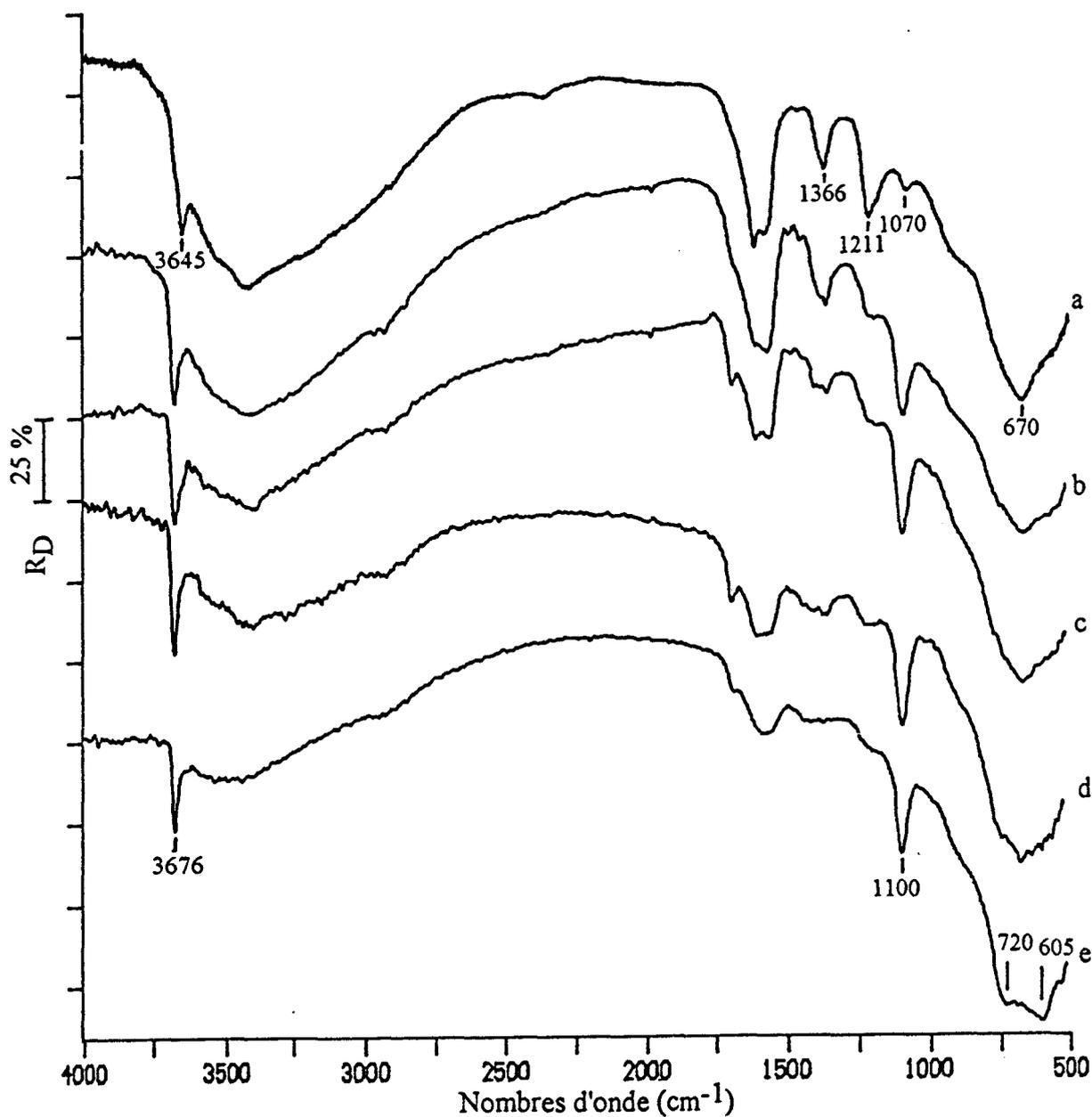


figure II-7

Evolution du spectre du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ en fonction de la température :
non traité (a) puis traité à 200°C (b), 250°C (c), 300°C (d) et 350°C (e)

La valeur de 350°C semble donc constituer une température satisfaisante de déshydratation, valeur que nous retiendrons pour la suite. Elle est, par ailleurs, particulièrement intéressante puisque, comprise dans la gamme de températures de la réaction catalytique [4], elle nous permet d'étudier le catalyseur dans des conditions proches de celles de son utilisation. De plus, à 350°C, les phases cristallines du support sont normalement stables [16].

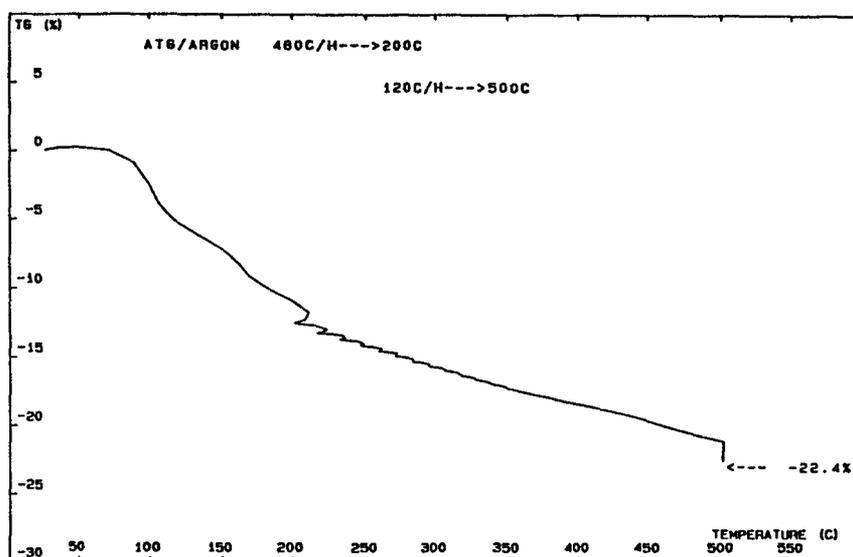


figure II-8

Analyse thermogravimétrique du catalyseur Ni-Cr/AlF₃

Le passage de l'état hydraté au catalyseur traité à 350°C s'accompagne, en plus de l'élimination des bandes relatives aux vibrations de l'eau moléculaire, de plusieurs modifications spectrales progressives :

- élimination des raies à 3645 cm⁻¹ et à 3530 cm⁻¹ en faveur d'une autre raie observée à 3676 cm⁻¹ ;
- disparition des bandes positionnées à 1570 et 1366 cm⁻¹ ;
- élimination d'une bande non symétrique présentant un maximum à 1211 cm⁻¹ et un épaulement vers 1175 cm⁻¹ ;
- intensification et glissement d'une absorption de 1070 cm⁻¹ à 1100 cm⁻¹ ;
- évolution du profil de la bande intense centrée sur 670 cm⁻¹ vers un dédoublement aux maxima situés à 720 et 605 cm⁻¹.

L'interprétation et l'évolution de ces bandes ne peuvent être envisagées sur la base de nos connaissances actuelles et doivent s'appuyer sur une analyse préalable d'outils simples que sont le support AlF₃ et les catalyseurs monométalliques Ni/AlF₃ et Cr/AlF₃.

Dans nos interprétations, nous différencierons les vibrations des molécules d'eau adsorbées sur les échantillons de celles des fonctions hydroxyles liées à un ion métallique M dans des groupements du type MOH [68]. Les premières donnent lieu à des bandes larges dans les régions 3500 - 3000 cm^{-1} et 1640 - 1610 cm^{-1} relatives respectivement aux modes d'élongation et de déformation de H_2O . Les groupements MOH se distinguent des molécules d'eau par l'absence de mode de déformation vers 1640 - 1610 cm^{-1} . Par exemple, pour les hydroxyles métalliques et les complexes hydroxo, cette vibration se situe entre 1200 et 600 cm^{-1} . Sa fréquence peut dépendre de la force de la liaison M-O mais aussi de celles des liaisons hydrogène avec d'autres groupements hydroxyles ou avec des molécules d'eau. En générale, l'absorption associée au mode d'élongation de ces hydroxyles a une intensité plus forte et une fréquence plus élevée (supérieure à 3500 cm^{-1}) que les bandes d'élongation de H_2O .

III. ETUDE DE L'ALUMINE ET DE L'ALUMINE FLUOREE

III. 1) Fluoration de l'alumine

Les spectres de l'alumine et de l'alumine fluorée non traitées et traitées en cellule à 350°C sont présentés sur la figure II-9.

L'existence d'une couche d'eau physiquement adsorbée sur l'alumine est mise en évidence par l'absorption vers 1640 cm^{-1} et la bande large dans la région 3400 - 3000 cm^{-1} . Le spectre de l'alumine se caractérise également par une bande intense entre 1000 et 500 cm^{-1} et deux raies fines à 3730 et 3690 cm^{-1} .

Après le traitement thermique à 350°C, les absorptions à 1640 cm^{-1} et entre 3400 et 3000 cm^{-1} sont éliminées, ce qui traduit un départ d'eau. Une bande large centrée sur 3580 cm^{-1} est observée.

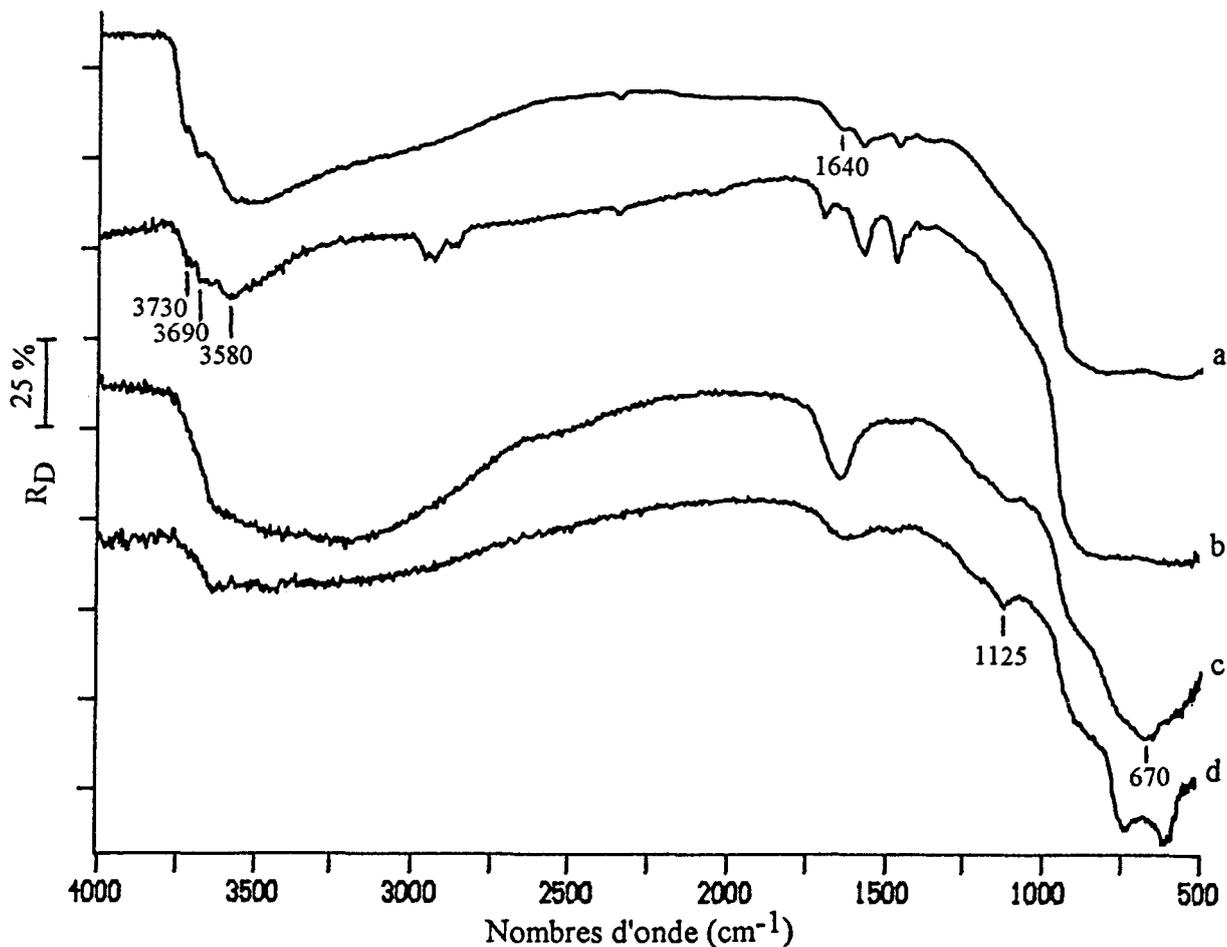


Figure II-9 :
Spectres de l'alumine non traitée (a), traitée à 350°C (b);
de l'alumine fluorée non traitée (c), traitée à 350°C (d)

La fluoration de l'alumine s'accompagne de la disparition des raies détectées à 3730 et 3690 cm^{-1} ainsi que d'une évolution dans la région 1000 - 500 cm^{-1} : la bande large s'affine en une raie centrée sur 670 cm^{-1} constituée de deux épaulements à environ 730 et 590 cm^{-1} . Cette raie s'élargit entre 900 et 800 cm^{-1} .

Le traitement de l'alumine fluorée à 350°C provoque la désorption de l'eau moléculaire vibrant à 1640 cm^{-1} et 3500 - 3000 cm^{-1} et le dédoublement de la bande centrée sur 670 cm^{-1} en deux maxima à 720 et 605 cm^{-1} . Une nouvelle bande apparaît également à 1125 cm^{-1} .

Dans la région 4000- 3500 cm^{-1} , les trois absorptions à 3730, 3690 et 3580 cm^{-1} sont observées par Borello sur une alumine de type η et sont associées à des groupements hydroxyles de surface [41]. Bien que deux d'entre elles soient en dehors de la région de vibration des groupements OH décrits par Knözinger [8], nous attribuons effectivement les trois bandes à des modes d'élongation d'hydroxyles de surface. Nous avons confirmé par diffraction des rayons X la cristallisation de l'alumine étudiée en phase η . Les raies à 3730 et 3690 cm^{-1} sont associées à des groupements libres, dans le sens où ils ne sont pas engagés dans des liaisons hydrogène avec d'autres hydroxyles ou avec des molécules d'eau. Leurs fréquences étant relativement basses, elles correspondent à des hydroxyles liés au moins à deux atomes d'aluminium [8]. Ces groupements sont stables avec l'augmentation de température. La bande centrée sur 3580 cm^{-1} se rapporte à des groupements hydroxyles engagés dans des liaisons hydrogène.

La fluoration entraîne la disparition de groupements hydroxyles de surface (3730 et 3690 cm^{-1}) suggérant leur remplacement par des atomes de fluor [12-14].

Dans la région 1000 - 500 cm^{-1} , la bande principale de l'alumine est attribuée aux modes d'élongation Al-O et Al-OH (où OH est considéré comme une masse unique). De plus, les mouvements de balancement et de torsion des groupements Al-OH₂ de l'eau moléculaire s'ajoutent en l'absence de traitement thermique [69-70].

Après fluoration, la raie affinée reflète la formation de liaisons Al-F au détriment de groupements oxygénés et hydroxylés. En effet, la bande à 670 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation ν_3 d'octaèdres $[\text{AlF}_6]^{3-}$ [18] et, l'épaulement vers 730 cm^{-1} à la première harmonique du mode de déformation ν_4 centré vers 360 cm^{-1} de ces octaèdres [71]. L'épaulement à environ 590 cm^{-1} est typique de la phase cristalline γAlF_3 [18]. L'élargissement entre 900 et 800 cm^{-1} coïncide avec l'absorption de l'alumine et traduit l'existence de liaisons oxydiques. La fluoration est donc incomplète. Ce résultat est confirmé par le taux de fluor (49,9%) éloigné de la stoechiométrie de AlF_3 (67,7%) et par le spectre de diffraction des rayons X qui révèle une phase $\eta\text{Al}_2\text{O}_3$ en plus de la phase γAlF_3 . Par conséquent, l'appellation AlF_3 donnée à cette alumine fortement fluorée est un abus de langage.

Le dédoublement à 720 et 605 cm^{-1} formé avec l'augmentation de température est une évolution déjà observée sur les halogénures métalliques, évolution supposée être liée à des distorsions moléculaires provoquées par l'augmentation des interactions entre molécules voisines, suite au départ d'eau [72]. La raie à 1125 cm^{-1} est spécifique d'un environnement fluoré et est attribuée à une vibration d'élongation d'une liaison Al=O [73].

III. 2) Hydratation de l'alumine fluorée

III. 2. 1) Résultats

Pour élucider le problème de l'état de l'eau dans le support, nous avons imprégné un équivalent de volume poreux en eau sur l'alumine fluorée non traitée. Cette préparation est ensuite séchée à 110°C sous air. Le spectre obtenu est illustré sur la figure II-10.

D'importantes modifications spectrales accompagnent l'hydratation. Par rapport au spectre de l'alumine fluorée initiale (figure II-9), on observe en effet l'apparition :

- d'une raie à 3645 cm^{-1} ;
- d'une bande intense et large constituée de trois composantes dans la région 3600 - 2800 cm^{-1} (3530, 3410 et 3250 cm^{-1}) ;
- d'une absorption fine à 1610 cm^{-1} ;
- d'une bande asymétrique à 1206 cm^{-1} possédant un épaulement vers 1175 cm^{-1} ;
- d'un épaulement à 1079 cm^{-1} ;
- d'un élargissement aux plus basses fréquences (610 cm^{-1}) de l'absorption centrée sur 670 cm^{-1} relative aux liaisons Al-F.

Le traitement à 350°C entraîne (figure II-10) :

- la disparition des bandes précédemment citées ;
- la formation de raies fines et intenses à 3675 cm^{-1} et 1095 cm^{-1} ;

- le dédoublement à 720 et 605 cm^{-1} de l'absorption centrée à 670 cm^{-1} , mais de façon moins prononcée qu'en l'absence d'une imprégnation préalable d'eau.

On note, en particulier, l'absence de la raie à 1125 cm^{-1} .

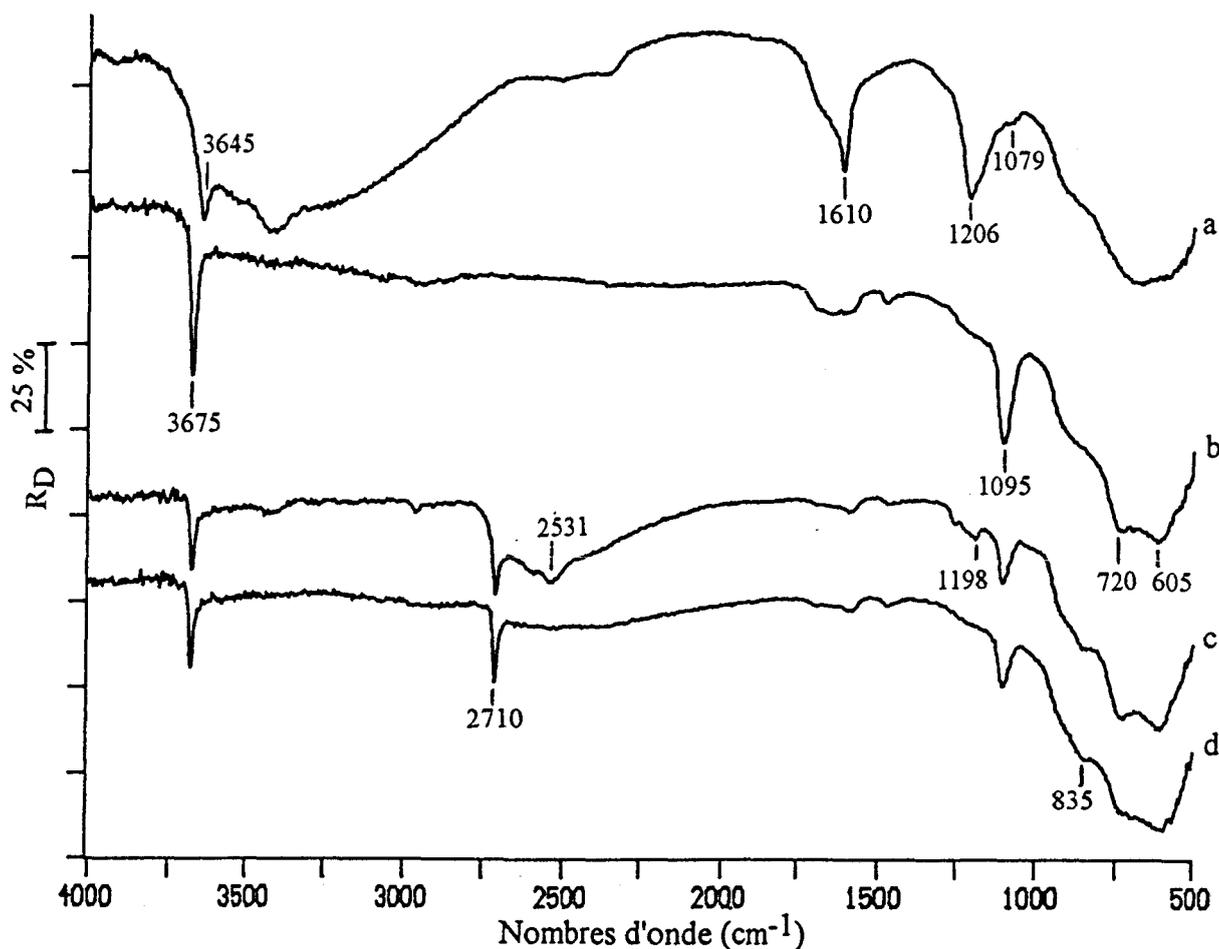


figure II-10 :

Spectres de l'alumine fluorée imprégnée d'eau (a), puis traitée à 350°C (b), puis soumise à une atmosphère D_2O (c), puis traitée à 350°C (d)

Les absorptions observées vers 610 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} et 3410 cm^{-1} reflètent la présence d'eau de cristallisation sur l'échantillon fortement hydraté [15]. Elles sont attribuées respectivement aux modes de torsion, de déformation et d'élongation de H_2O . Les raies observées à 3645 et 3530 cm^{-1} sont associées aux mouvements d'élongation d'hydroxyles libres [15].

Soumises à une augmentation de température, ces espèces ne sont pas stables et sont éliminées parallèlement à l'eau de cristallisation. Nous observons un nouveau type de groupements

hydroxyles libres dont le mode d'élongation apparaît à 3675 cm^{-1} . La bande relative au mode de déformation se situerait à 1095 cm^{-1} , par référence aux hydroxyles métalliques et aux complexes hydroxo [68].

L'hydratation du support fluoré semble donc se traduire par des modifications chimiques irréversibles qu'il est impossible de rétablir avec une élévation de température. Ces modifications se traduisent par une hydroxylation. Les espèces formées seraient du genre hydroxyfluorures d'aluminium [15].

Si l'attribution de la bande à 3675 cm^{-1} à des hydroxyles est certaine, son association avec la raie à 1095 cm^{-1} et donc, l'attribution de celle-ci, ne l'est pas. Une substitution isotopique dans de l'eau deutérée (D_2O) doit nous permettre d'identifier plus précisément la raie à 1095 cm^{-1} et la nature des fonctions hydroxyles.

III. 2. 2) Substitution isotopique

Des informations sur la nature et la présence de composantes spectrales dues à des groupements OH de surface peuvent dériver de l'échange avec l'eau deutérée (D_2O), et de la création de groupements OD. Le facteur $\nu\text{OH}/\nu\text{OD}$ prédit par l'oscillateur harmonique est d'environ 1,38 [68].

III. 2. 2. 1) Conditions expérimentales

L'étude d'adsorption de D_2O est réalisée en atmosphère contrôlée dans la cellule afin d'éviter toute contamination par l'eau atmosphérique susceptible d'altérer l'échange OH - OD. La cellule est équipée d'un deuxième robinet de façon à admettre la vapeur d'eau deutérée. L'eau lourde est conditionnée en atmosphère d'azote, sous forme liquide, dans un récipient qui est connecté à la cellule et chauffé de façon à favoriser l'évaporation.

L'alumine fluorée, précédemment imbibée d'eau et portée à 350°C, est refroidie à 150°C et exposée à l'atmosphère D₂O. Nous avons opéré plusieurs cycles d'adsorption - évacuation. Des essais répétés avec prise intermittente de spectres nous ont permis de situer avec fiabilité la fin de la réaction d'échange isotopique.

III. 2. 2. 2) *Observations et conclusions*

Les spectres sont présentés sur la figure II-10.

Après adsorption de vapeur D₂O, on observe l'absence d'une bande large vers 3500 - 3000 cm⁻¹ relative au mode d'élongation de H₂O. En revanche, apparaissent une absorption large, centrée vers 2531 cm⁻¹ et une autre plus faible à 1198 cm⁻¹ qui sont attribuées respectivement aux modes d'élongation et de déformation des molécules de D₂O adsorbées sur l'échantillon. Les deux bandes sont éliminées par traitement thermique à 350°C, ce qui indique que l'eau est désorbée.

Par comparaison à l'alumine fluorée traitée à 350°C, on note une atténuation de la raie située à 3675 cm⁻¹ due aux groupements OH et l'apparition d'une bande à 2710 cm⁻¹. Parallèlement, la raie située à 1095 cm⁻¹ s'atténue et apparaît un léger épaulement vers 835 cm⁻¹ difficilement détectable dans la zone d'absorption forte de l'alumine fluorée. Le rapport entre les deux fréquences 3675 et 2710 cm⁻¹ étant de 1,36, la bande observée à 2710 cm⁻¹ correspond à une vibration d'élongation O-D issue du remplacement OH par OD. La raie à 835 cm⁻¹ coïncide avec un déplacement partiel d'un facteur 1,31 de la bande située à 1095 cm⁻¹. L'échange isotopique a donc eu lieu. Le comportement commun des deux raies 3675 et 1095 cm⁻¹ démontre qu'elles correspondent à une même espèce chimique et prouve l'attribution faite pour la bande à 1095 cm⁻¹ au mode de déformation de groupements hydroxyles. Cependant, la substitution est loin d'être totale puisque seulement environ 50% des hydroxyles sont affectés par la deutération. Il s'agit de groupements de surface difficilement substituables donc stables.

Cette conclusion peut justifier l'irréversibilité décrite plus haut vis-à-vis d'une déshydratation.

Puisque par fluoration de l'alumine, nous avons montré une élimination d'hydroxyles libres, pourtant thermiquement stables, nous pouvons espérer atteindre la réversibilité sur l'alumine fluorée par fluoration.

III. 3) Fluoration de l'alumine fluorée après hydratation

L'alumine fluorée imprégnée d'eau puis séchée à 110°C est soumise à une fluoration sous HF gazeux à haute température selon la procédure d'activation décrite dans le brevet [4]. L'échantillon subit alors le traitement *in situ* à 350°C.

La fluoration se traduit par :

- l'apparition d'une bande située à 1125 cm^{-1} associée aux liaisons Al=O ;
- l'observation de raies à 3678 et 1104 cm^{-1} relatives aux fonctions hydroxyles ;
- un dédoublement bien formé de la bande sous 900 cm^{-1} relative aux liaisons Al-F.

Les raies à 3678 et 1104 cm^{-1} sont nettement affaiblies par rapport aux bandes précédemment observées à 3675 et 1095 cm^{-1} et attestent d'une diminution conséquente du nombre de groupements hydroxyles. La fréquence la plus basse, décalée de 9 cm^{-1} reflète des mouvements de vibration plus libres.

Le spectre ressemble donc considérablement à celui de l'alumine fluorée initiale traitée à 350°C de la figure II-9. Seules les deux bandes faibles (3678 et 1104 cm^{-1}) les différencient.

En définitive, contrairement à un traitement thermique simple, la fluoration permet d'évoluer vers une réversibilité des espèces chimiques vis-à-vis d'une hydratation importante de l'alumine fluorée.

III. 4) Bilan sur l'alumine fluorée

Le tableau II-1 résume les principales bandes observées sur le spectre de l'alumine fluorée (AlF_3) et leur évolution après différents traitements thermiques et chimiques.

	<i>Traitements imposés à l'échantillon AlF_3</i>				<i>Attributions</i>
	350°C	imprégnation de H_2O	$H_2O + 350^\circ C$	$H_2O + HF + 350^\circ C$	
F	-	-	3675 (F)	3678 (f)	vOH de AlOH
R	-	3645 (F)	-	-	
E	-	3530 (M)	-	-	
Q	-	1206 (M)	-	-	δ OH de AlOH
U	-	1175 (M)	-	-	
E	1125 (M)	-	-	1125 (M)	vAl=O
N	-	1079 (tf)	1095 (F)	1104 (f)	δ OH de AlOH
C	720 (TF)	-	720 (F)	720 (TF)	vAl-F
E	-	670 (F)	-	-	
S	605 (TF)	-	605 (F)	605 (TF)	

v : mode d'élongation, *δ* : de déformation
TF : Intensité très forte, *F* : forte, *M* : moyenne, *f* : faible, *tf* : très faible.

tableau II-1 :
 Les principales bandes infrarouge de l'alumine fluorée en fonction de traitements thermiques et chimiques.

Cette étude nous a permis d'identifier plusieurs espèces chimiques sur l'alumine fluorée :

- des groupements hydroxyles libres sur une alumine fluorée après imprégnation d'eau ;
- des liaisons Al=O présentes après déshydratation ou, dans le cas d'une hydratation, après fluoration ;
- des liaisons Al-F qui semblent évoluer en fonction de la température de façon plus ou moins prononcée selon le prétraitement subi.

Nous avons également démontré que les groupements hydroxyles formés par hydratation peuvent être éliminés partiellement par fluoration.

Jusqu'à présent, l'analyse s'est portée sur une alumine fluorée exempte d'espèces métalliques en surface. Il importe dorénavant de connaître, par rapport aux informations acquises, quelles modifications sont entraînées par l'imprégnation de composés du nickel et du chrome.

La synthèse des catalyseurs s'effectuant à partir d'une solution aqueuse, l'hydratation de l'alumine fluorée équivaut à une simulation d'imprégnation "à blanc" d'une solution à pH neutre. La déshydratation à 350°C et la fluoration s'assimilent donc au traitement thermique et à l'activation que subit un catalyseur en l'absence d'espèces métalliques. Nous avons ainsi réalisé un cycle complet d'imprégnation, de traitement thermique et d'activation "à blanc" du support.

Le tableau II-1 sera un outil de référence très utile dans les caractérisations futures.

IV. CATALYSEURS IMPREGNES DE CHLORURE DE NICKEL HEXAHYDRATE OU D'OXYDE DE CHROME EN MILIEU METHANOLIQUE SUR ALUMINE FLUOREE

IV. 1) Catalyseur Ni/AlF₃

IV. 1. 1) Imprégnation, effet de la teneur en nickel

La figure II-11 présente les spectres de deux catalyseurs Ni/AlF₃ à charge pondérale en nickel de 7,1% et 2,7%, synthétisés à partir d'une solution aqueuse de chlorure de nickel hexahydraté, puis séchés à basse température.

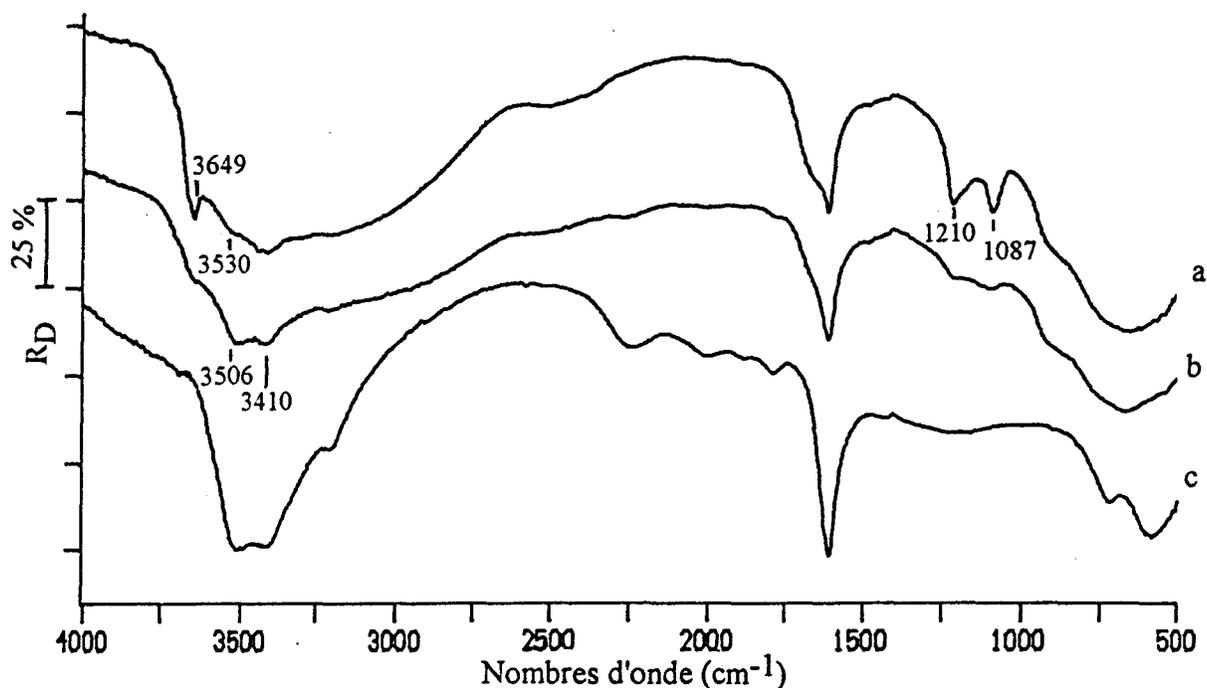


figure II-11 :

Spectres des catalyseurs Ni(2,7%)/AlF₃ (a), Ni(7,1%)/AlF₃ (b), du composé NiCl₂.6H₂O (c)

La comparaison de ces spectres à celui du précurseur NiCl₂.6H₂O (figure II-11), enregistré dans les mêmes conditions, suggère une forte présence de NiCl₂.6H₂O sur le catalyseur le plus chargé. Ce composé est principalement identifié par la région 3600 - 3000 cm⁻¹ relative aux modes d'élongation O-H. Par référence à sa description structurale faite au chapitre I [35], l'épaule visible à environ 3506 cm⁻¹ peut être interprété comme le mode ν_3 de l'eau du réseau de NiCl₂.6H₂O et la bande située vers 3410 cm⁻¹ comme le mode ν_3 de l'eau coordonnée.

Lorsque la charge pondérale en nickel est abaissée à 2,7%, le spectre infrarouge établit l'absence de NiCl₂.6H₂O. On observe notamment des bandes à 3649 cm⁻¹, 3530 cm⁻¹, 1210 cm⁻¹ et un épaulement vers 1175 cm⁻¹. Ce spectre est donc conforme à celui de l'alumine fluorée imbibée d'eau (tableau II-1). Les absorptions citées sont relatives aux vibrations d'hydroxyles libres de groupements AlOH. L'écart en fréquence de 4 cm⁻¹ par rapport au support de référence n'est pas suffisamment significatif pour mettre en évidence une influence du nickel.

Le spectre RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) du catalyseur à plus faible concentration, présenté sur la figure II-12, montre un signal à $g=2,24$ qui prouve l'existence de nickel au degré d'oxydation 2 [74-75]. En particulier, la présence d'une espèce du type $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est envisageable chimiquement. Elle se caractérise en infrarouge par une absorption vers 3645 cm^{-1} , mais n'est pas identifiable à partir des déplacements de fréquences décrits plus haut.

En revanche, l'observation d'une bande à 1087 cm^{-1} , déplacée à 8 cm^{-1} par rapport au support hydraté (1079 cm^{-1}) et surtout plus intense atteste d'une légère influence du nickel sur le mode de déformation des hydroxyles.

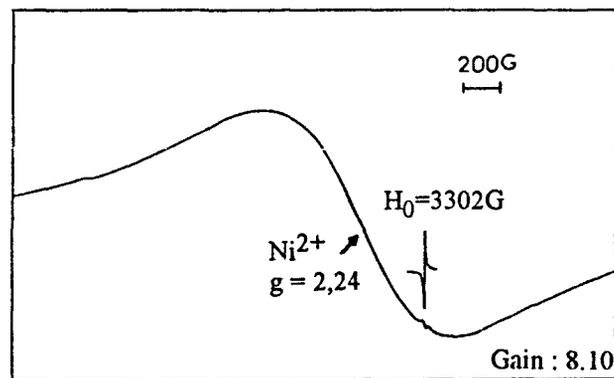


figure II-12 :
Spectre RPE du catalyseur Ni(2,7%)/AlF₃

Les différences constatées entre les deux catalyseurs suggèrent que, pour une charge de 7,1%, du nickel se trouve en excès sous la forme $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et n'interagit pas directement avec le support. Nous l'avons également vérifié pour une charge de 5,5%. Pour une teneur en nickel de 2,7%, nous supposons que l'espèce nickel est en interaction avec le support. Ce résultat est d'ailleurs assez proche des données d'absorption des rayons X qui aboutissent pour un catalyseur à 7,8% en nickel à une répartition approximative de 3/4 - 1/4 entre le nickel en excès sous forme $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et le nickel en interaction [76].

IV. 1. 2) Déshydratation

Le spectre du catalyseur à 2,7% de nickel déshydraté à 350°C est illustré sur la figure II-13.

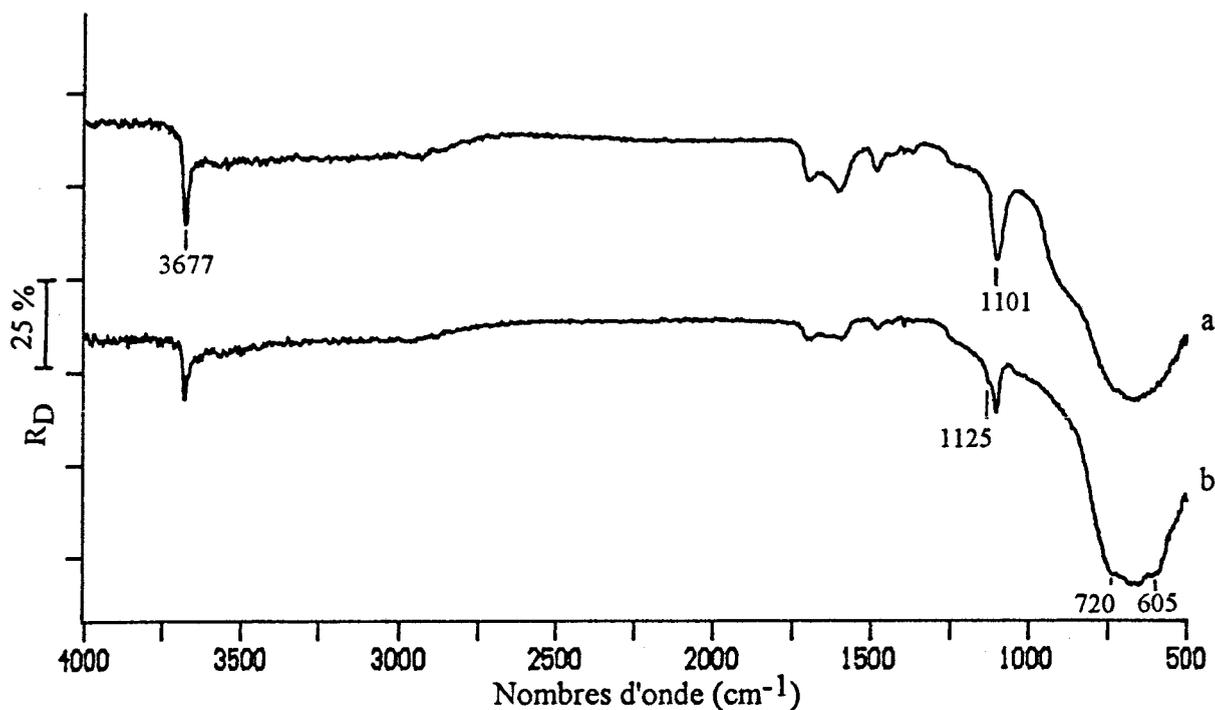


figure II-13 :

Spectres du catalyseur Ni(2,7%)/AlF₃ traité à 350°C (a), activé et traité à 350°C (b)

Il révèle deux bandes à 3677 et 1101 cm⁻¹ et reste donc proche, par rapport à ces informations, du spectre du support hydraté et traité en température (tableau II-1). Cependant, la seconde raie, attribuée au mode de déformation des hydroxyles de groupements AlOH, a subi un léger glissement de 6 cm⁻¹ vers les plus hautes fréquences. On note également l'absence du profil dédoublé sous 900 cm⁻¹ relatif aux liaisons Al-F. Ces différences suggèrent donc une influence du nickel sur le support que nous expliquons par une interaction.

Le catalyseur contenant 7,1% de nickel suit une évolution similaire avec la déshydratation. On constate en particulier la disparition de l'excès de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et la présence d'une bande large dans la région $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ relative aux vibrations de molécules d'eau adsorbées induites par la disparition de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

IV .1. 3) Activation

Après traitement à 350°C , les catalyseurs activés ont des spectres identiques quelle que soit leur teneur en nickel (2,7% ou 7,1%).

Sur la figure II-13, on observe :

- deux bandes intenses à 3678 et 1103 cm^{-1} associées aux hydroxyles libres ;
- une bande faible à 1125 cm^{-1} , moins intense que la raie formée par fluoration du support hydraté ;
- deux épaulements vers 720 et 605 cm^{-1} qui ne sont pas comparables avec un doublet prononcé.

Vis-à-vis d'une fluoration, le catalyseur a donc une évolution différente de celle de l'alumine fluorée de référence (tableau II-1). En particulier, il reste une densité importante de groupements OH libres et l'évolution des vibrateurs Al-F est altérée.

En conclusion, cette étude nous a permis d'établir une corrélation entre le spectre du catalyseur $\text{Ni}(2,7\%)/\text{AlF}_3$ et celui de l'alumine fluorée imprégnée d'eau. Aux différentes étapes de traitement thermique et de fluoration, nous avons prouvé un effet du nickel sur le support. Nous le justifions par une interaction nickel - support qui se traduit surtout par une altération de l'évolution des liaisons Al-F. Les groupements hydroxyles libres ont également leurs fréquences légèrement affectées, et sont encore nombreux après activation.

A partir de considérations quantitatives, nous avons estimé la capacité maximale de l'alumine fluorée à fixer le nickel à environ 2,7%.

IV. 2) Le catalyseur Cr/AlF₃

IV. 2. 1) Imprégnation

Le catalyseur Cr/AlF₃ est synthétisé à partir d'une solution d'acide chromique en milieu méthanolique, puis séché à basse température. La charge pondérale en chrome est estimée à 7%. Les spectres étudiés sont présentés sur la figure II-14.

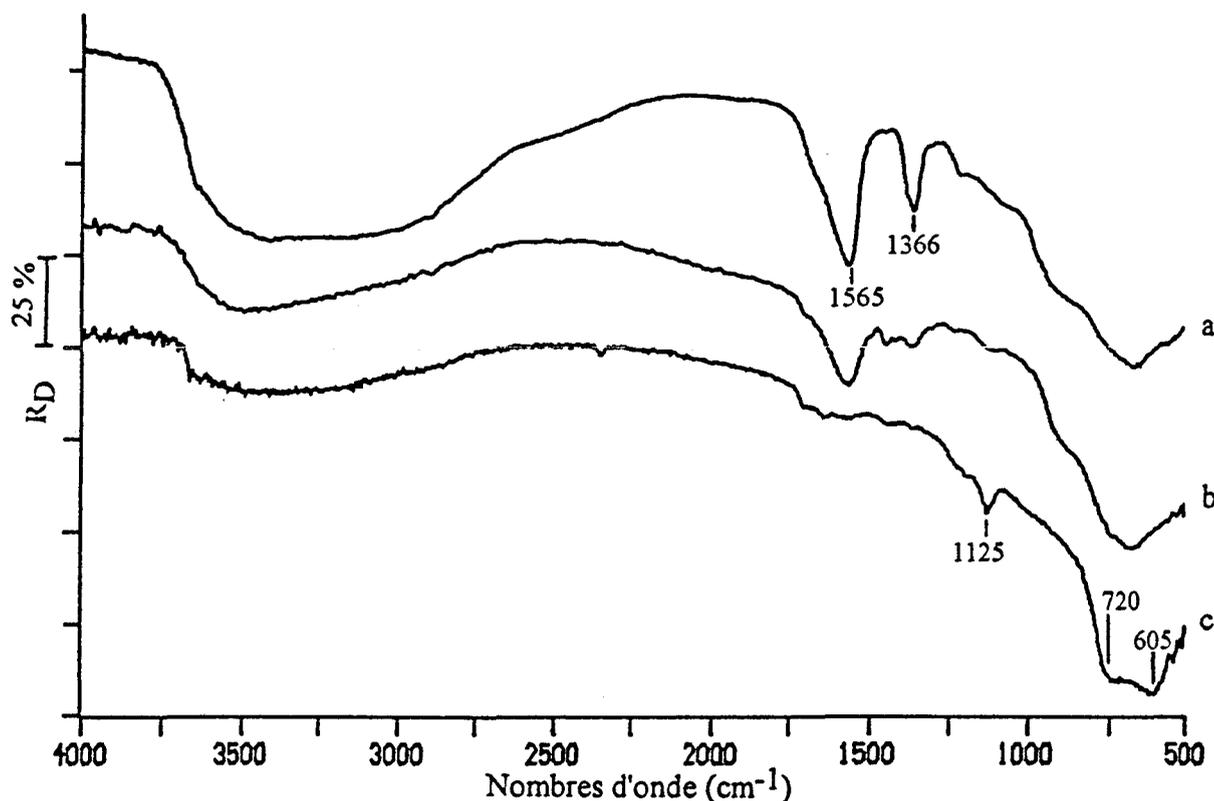


figure II-14 :

Spectres du catalyseur Cr/AlF₃ non traité (a), traité à 350°C (b), activé et traité à 350°C (c)

Deux bandes à 1565 et 1366 cm⁻¹ caractérisent le spectre infrarouge du catalyseur Cr/AlF₃ non traité. Entre 3600 et 2800 cm⁻¹, apparaît une absorption large attribuée aux modes d'élongation de H₂O. A 3645 et 1206 cm⁻¹, nous n'observons pas de raies fines associées à des hydroxyles libres de groupements AlOH, mais simplement deux épaulements faibles.

Contrairement au nickel, l'imprégnation du chrome se traduit par un spectre infrarouge très différent de celui de l'alumine fluorée hydratée (tableau II-1).

Dans la région $990 - 860 \text{ cm}^{-1}$ relative aux vibrations des oxydes de chrome VI [24,52-53], aucune autre absorption que celle du support n'est détectée. Le spectre infrarouge nous suggère donc l'absence d'ions Cr^{6+} . Pourtant, un dosage d'oxydo-réduction des ions Cr^{6+} a permis d'évaluer leur concentration à 1,1%. La réduction dans le méthanol n'est donc pas totale, mais la quantité des ions Cr^{6+} résiduels est trop faible pour que la spectrométrie infrarouge y soit sensible. La détection est d'autant plus difficile que les raies sont attendues dans une zone d'absorption forte du support.

Les bandes situées à 1565 et 1366 cm^{-1} sont liées à la présence du chrome. En effet, nous les observons pour un échantillon Ni-Cr^{3+} non supporté, synthétisé par coprécipitation de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et CrO_3 en milieu méthanolique, et pour le catalyseur $\text{CrCl}_3/\text{AlF}_3$. En revanche, elles sont absentes sur le spectre du modèle $\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$ préparé sans agent réducteur (figure II-15). Les espèces vibrant à 1565 et 1366 cm^{-1} ont donc une affinité particulière avec le chrome réduit, probablement les ions Cr^{3+} , sans être associées à une interaction avec le support.

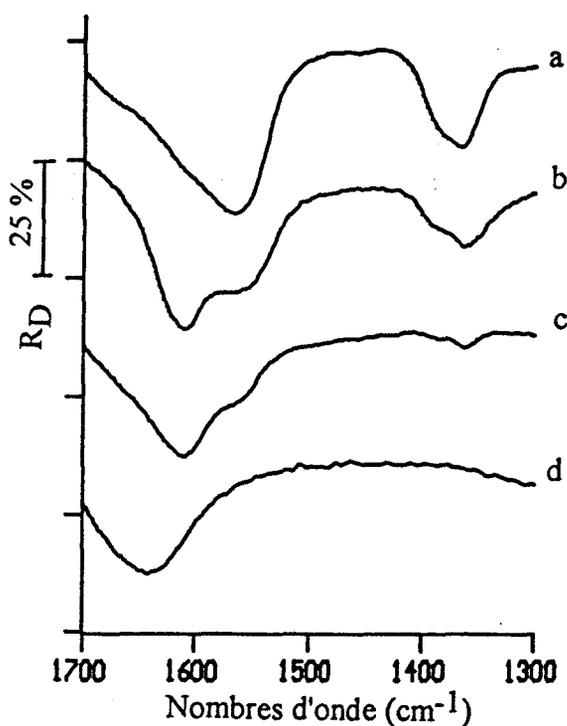


figure II-15 :

Spectres d'échantillons non traités : Cr/AlF_3 (a), Ni-Cr^{3+} (b), $\text{CrCl}_3/\text{AlF}_3$ (c), $\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$ (d)

Le spectre RPE du catalyseur Cr/AlF₃, illustré sur la figure II-16, révèle un signal à $g=1,97$ de largeur pic à pic égale à 800 G caractéristique d'ions Cr³⁺ groupés. Cette phase β du chrome consiste en des ions Cr³⁺ couplés électroniquement [77-78]. L'analyse par RPE, permettant de détecter les ions chrome de degré d'oxydation 3 et 5, confirme donc que le degré d'oxydation du chrome réduit est 3.

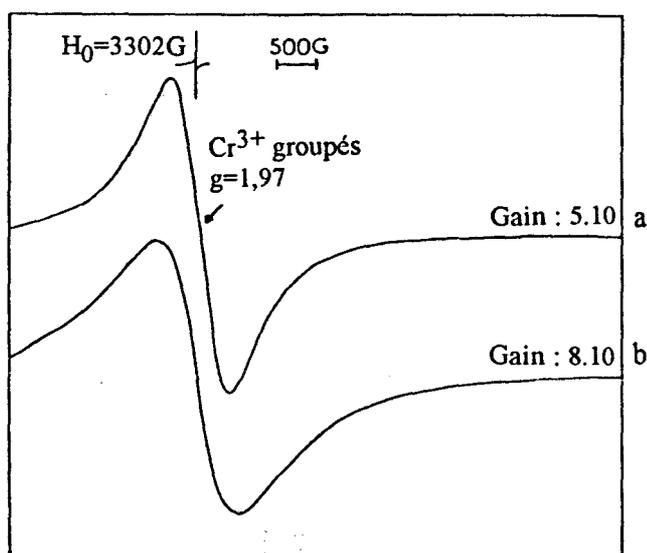


figure II-16 :
Spectres RPE du catalyseur Cr/AlF₃ non activé (a), activé (b)

IV. 2. 2) Déshydratation

Après traitement à 350°C, l'atténuation de la bande large observée dans la région 3600 - 2800 cm⁻¹ et, principalement sous 3400 cm⁻¹, traduit un départ important d'eau moléculaire. Dans la zone 3600 - 3000 cm⁻¹, une bande subsiste néanmoins, avec un maximum vers 3500 cm⁻¹, nous l'attribuons aux vibrations d'élongation de groupements OH engagés dans des interactions. De plus, la déshydratation ne favorise pas l'apparition de groupements hydroxyles libres à 3675 et 1095 cm⁻¹, un épaulement très faible est simplement observé vers 1095 cm⁻¹. Enfin, le profil de l'absorption principale à 670 cm⁻¹ n'est pas modifié. Le spectre reste donc très éloigné de celui du support de référence hydraté et traité (tableau II-1).

IV. 2. 3) Activation

La fluoration entraîne :

- une atténuation importante de la bande large dans la région $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$;
- l'apparition d'une raie à 1125 cm^{-1} relative aux liaisons $\text{Al}=\text{O}$;
- une amorce de dédoublement à 720 et 605 cm^{-1} de la bande intense centrée sur 670 cm^{-1} , dédoublement cependant moins prononcé que sur l'alumine fluorée de référence (tableau II-1).

L'évolution de la région $3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ traduit une diminution de la densité des groupements OH qui s'intègre dans le processus de substitution des hydroxyles par des atomes de fluor. Aucune bande fine n'étant observée au-dessus de 3600 cm^{-1} , l'étape de fluoration ne libère pas de groupements hydroxyles.

Soulignons que le signal RPE (figure II-16) n'a pas réellement évolué. Le signal à $g=1,97$, légèrement plus large par rapport au catalyseur non activé (1050G), atteste toujours de la présence d'ions Cr^{3+} groupés.

En conclusion, après fluoration, certaines similitudes caractérisent les spectres du catalyseur Cr/AlF_3 et du support hydraté. A ce stade, la présence de chrome ne perturbe que légèrement l'évolution des liaisons Al-F vibrant vers 720 et 605 cm^{-1} .

Avant activation, le chrome a une influence plus marquée sur le support puisqu'il annihile les groupements hydroxyles libres et affecte l'évolution des liaisons Al-F . Nous interprétons ces observations comme le résultat d'une interaction du chrome avec le support par l'intermédiaire d'hydroxyles.

IV. 2. 4) Interprétation de la région $1600 - 1350 \text{ cm}^{-1}$

Nous avons entrepris la caractérisation des raies observées sur le catalyseur Cr/AlF_3 à 1565 et 1366 cm^{-1} par corrélation avec l'alumine et l'alumine fluorée. Après déshydratation à 350°C , des absorptions sont en effet détectées pour l'alumine fluorée à 1580 et 1478 cm^{-1} et pour

l'alumine à 1575 et 1462 cm^{-1} . Leurs intensités varient selon le lot industriel d'échantillons considéré. Dans la littérature, elles sont attribuées à des sels d'acide : carboxylates [79] ou plus précisément acétates [80]. En effet, dans la région $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ des modes d'élongation CH_3 , on détecte pour l'alumine des raies fines compatibles avec l'hypothèse d'espèces de type acétates (figure II-9).

Pour vérifier cette interprétation, nous avons placé les deux échantillons d'alumine et d'alumine fluorée en atmosphère d'acide fort, après traitement à 350°C . Les spectres obtenus sont présentés sur la figure II-17.

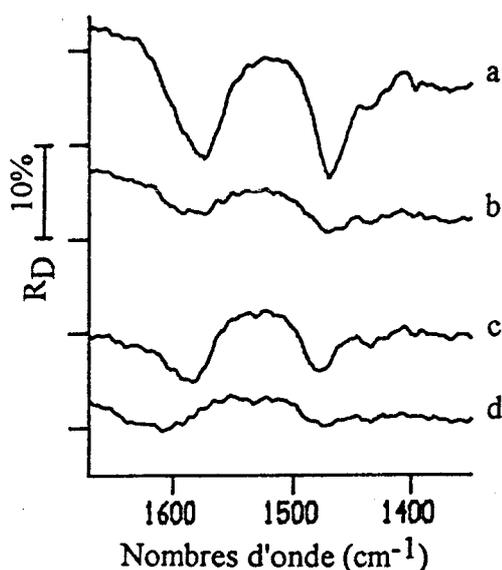


figure II-17 :

Spectres de l'alumine (a) et de l'alumine fluorée (c) non traitées, puis exposées à une atmosphère HCl et traitées à 350°C (b et d)

Après exposition à l'acide chlorhydrique, l'atténuation des bandes observées à $1580 - 1575\text{ cm}^{-1}$ et $1478 - 1462\text{ cm}^{-1}$ tend à confirmer leur attribution à des acétates. Les modes d'élongation symétrique et antisymétrique des groupes CO_2 se situent respectivement à $1478 - 1462\text{ cm}^{-1}$ et $1580 - 1575\text{ cm}^{-1}$.

Il est probable que ces espèces soient intrinsèques au processus de fabrication de l'alumine. Leur existence plus ou moins marquée refléterait le degré de pureté du support et leur présence traduirait une certaine basicité de surface des deux composés. Ces impuretés sont éliminées de l'alumine à 550°C et de l'alumine fluorée à 450°C. Elles sont donc plus fortement liées à l'alumine qu'à l'alumine fluorée.

Les bandes observées pour le catalyseur Cr/AlF₃ à 1565 et 1366 cm⁻¹ sont également détectées pour les composés Cr₂O₃ [46,81] ou Cr/Al₂O₃ réduit [82] et sont attribuées à des molécules de CO₂ fortement adsorbées. L'espèce formée est plutôt considérée comme étant de type carbonate.

Nous avons établi un lien entre les bandes à 1565 et 1366 cm⁻¹ et les ions Cr³⁺. Nous pensons donc associer ces bandes à la formation d'impuretés issues de l'interaction de CO₂ atmosphérique avec le chrome réduit à température ambiante. Cependant, les deux raies sont nettement plus intenses dans le cas du catalyseur Cr/AlF₃ que dans celui de CrCl₃/AlF₃. La réduction du Cr⁶⁺ en Cr³⁺ par le méthanol induit la formation de CO₂ susceptible d'interagir avec le chrome et de former des espèces de types carbonates. Ce processus, conjugué à l'adsorption du CO₂ atmosphérique, entraîne une augmentation du nombre d'espèces fixées qui se traduit par des bandes plus fortes.

Sur le catalyseur Cr/AlF₃, la disparition de ces bandes après l'activation sous HF confirme leur attribution à des impuretés de types carbonates. L'exposition à une atmosphère d'acide chlorhydrique de ce catalyseur n'a pas permis de les éliminer et prouve qu'elles sont fortement adsorbées, peut-être même prisonnières dans la masse du composé du chrome.

IV. 3) Conclusion

L'étude des catalyseurs monométalliques Ni/AlF₃ et Cr/AlF₃ nous a conduits à comparer leurs spectres aux informations obtenues après imprégnation d'eau sur l'alumine fluorée. Les espèces nickel et chrome ont une influence sur le support. Nous l'avons prouvé grâce à l'évolution des liaisons Al-F dans la région 900 - 500 cm⁻¹ et à l'étude des groupements hydroxyles. Mais, cette influence, interprétée comme une interaction des espèces métalliques avec le support, se

manifeste différemment selon l'adsorbat. En effet, l'imprégnation de chrome élimine les groupements hydroxyles libres alors que l'imprégnation de nickel n'empêche pas leur présence. Nous avons utilisé ce critère pour établir l'interaction du chrome et du support par l'intermédiaire d'hydroxyles. Elle est atténuée à l'état activé du fait de la diminution de la densité de ces groupements. En revanche, l'activation n'affecte pas notablement l'interaction nickel - support.

Nous disposons à présent des outils nécessaires à la caractérisation du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ que nous étendrons à l'état activé et à l'état désactivé.

V. CATALYSEUR COIMPREGNE DE CHLORURE DE NICKEL HEXAHYDRATE ET D'OXYDE DE CHROME EN MILIEU METHANOLIQUE SUR ALUMINE FLUOREE

V. 1) Evolution du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ en fonction de la température

Par souci de clarté, l'évolution du spectre du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ en fonction de la température est à nouveau illustrée sur la figure II-18. Les teneurs respectives en nickel et en chrome sont de 6,5% et 6%.

Les études précédentes permettent désormais de faire les attributions suivantes :

- la bande située à 670 cm⁻¹ est associée à des liaisons Al-F ;
- l'épaule vers 590 cm⁻¹ est liée à l'existence d'une phase cristalline spécifique γ AlF₃, phase que nous avons effectivement identifiée par diffraction des rayons X ;
- les bandes observées à 3645 cm⁻¹ et 3530 cm⁻¹ d'une part, à 1211 cm⁻¹ et 1175 cm⁻¹ d'autre part, sont attribuées aux modes d'élongation et de déformation d'hydroxyles de groupements AlOH. Elles disparaissent dès 200°C ;
- le dédoublement à 720 cm⁻¹ et 605 cm⁻¹ formé après déshydratation à 350°C résulte probablement d'une modification structurale de l'alumine fluorée occasionnée par le départ d'eau (partie II.2.2) ;

- les raies à 3676 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} observées après déshydratation à 350°C sont attribuées respectivement aux modes d'élongation et de déformation d'hydroxyles isolés dans des groupements AlOH . L'intensification et le déplacement de la bande de 1070 cm^{-1} à 1088 cm^{-1} puis à 1100 cm^{-1} quand la température passe de 25°C à 200°C puis à 350°C sont imputés à des mouvements de vibration plus libres après le départ d'eau.

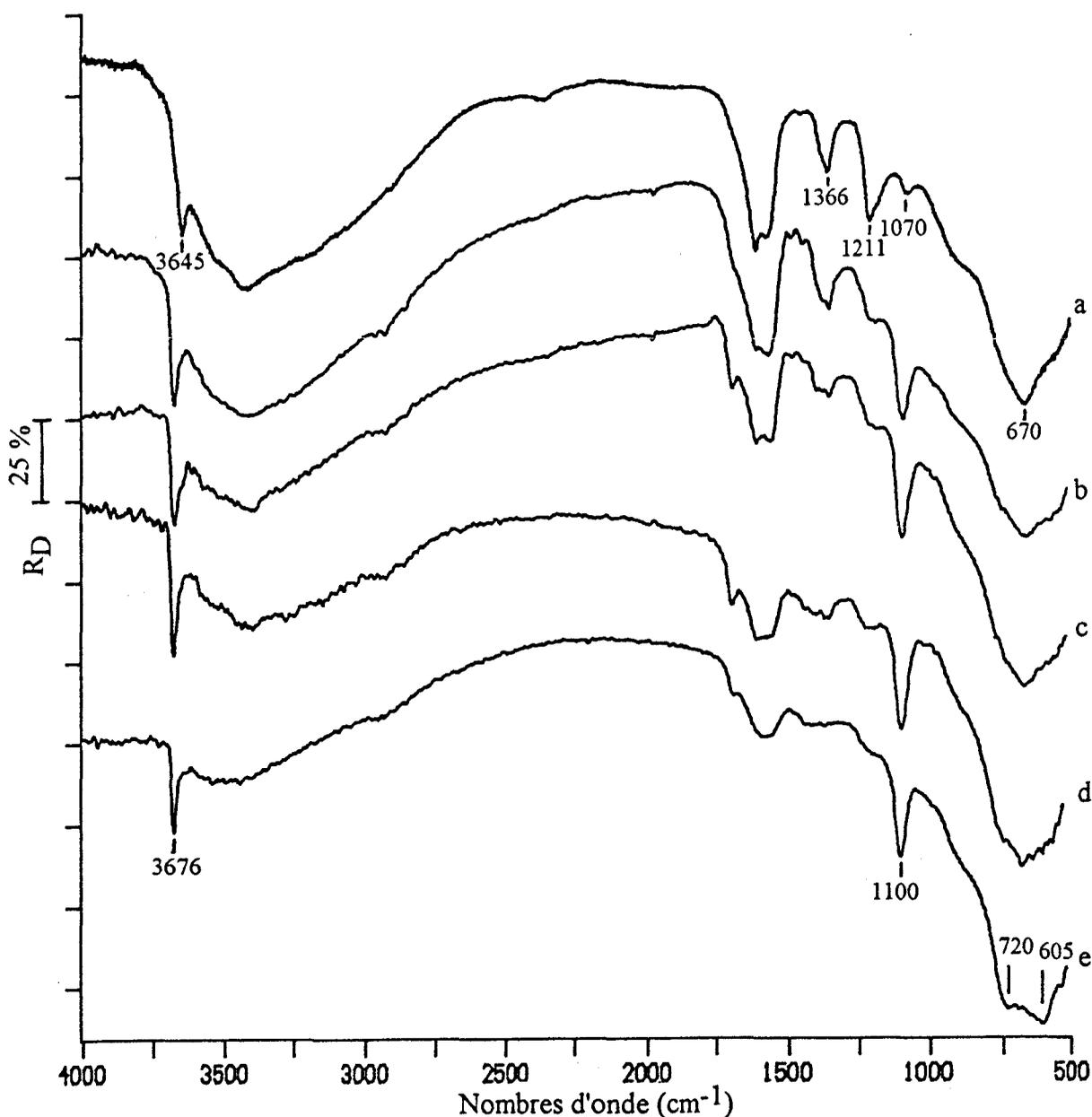


figure II-18

Evolution du spectre du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ en fonction de la température : non traité (a) puis traité à 200°C (b), 250°C (c), 300°C (d) et 350°C (e)

A partir de ces différentes observations, nous pouvons affirmer qu'il existe une très forte similitude entre les spectres du catalyseur non traité et déshydraté à 350°C et leurs correspondants respectifs pour le support imprégné "à blanc" (tableau II-1). En particulier, contrairement à l'imprégnation unique de nickel ou de chrome, l'évolution avec l'augmentation de température des vibrateurs Al-F n'est pas altérée.

La comparaison du spectre du catalyseur non traité avec celui du précurseur $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (illustré sur la figure II-11) démontre l'absence de ce composé, absence confirmée par spectroscopie d'absorption des rayons X [76]. De ce fait, le spectre infrarouge se rapproche de celui du catalyseur Ni/AlF_3 non déshydraté à 2,7% de nickel, dans lequel le nickel est en interaction avec le support. L'analyse par diffraction des rayons X confirme aussi l'absence d'une phase cristalline $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et montre une phase $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ qui est éliminée après déshydratation sous azote à 200°C.

Les bandes observées à 1570 cm^{-1} et 1366 cm^{-1} indiquent la présence d'impuretés carbonates et de chrome de degré d'oxydation trois. La comparaison du spectre RPE du catalyseur Cr/AlF_3 à celui du catalyseur $\text{Ni-Cr}/\text{AlF}_3$ (figure II-19) permet effectivement d'identifier dans la raie large de ce dernier (1725G) un signal dû à la résonance d'ions Cr^{3+} groupés.

Dans la région $980 - 860 \text{ cm}^{-1}$, il n'y a pas d'absorption autre que celle du support fluoré, ce qui suggère l'absence d'ions Cr^{6+} . Pourtant, un dosage d'oxydo-réduction permet d'estimer la concentration en ions Cr^{6+} à 0,59 - 0,61% et prouve que la réduction dans le méthanol n'est pas complète. Mais puisqu'en infrarouge, le seuil de détection est supérieur à 1,1%, les ions résiduels ne sont pas détectables.

L'enregistrement du spectre de NiCr_2O_4 , caractérisé par deux bandes larges dans la région $800 - 500 \text{ cm}^{-1}$ c'est-à-dire dans la zone de forte absorption du support, ne permet pas de conclure quant à l'existence de ce composé sur le catalyseur $\text{Ni-Cr}/\text{AlF}_3$.

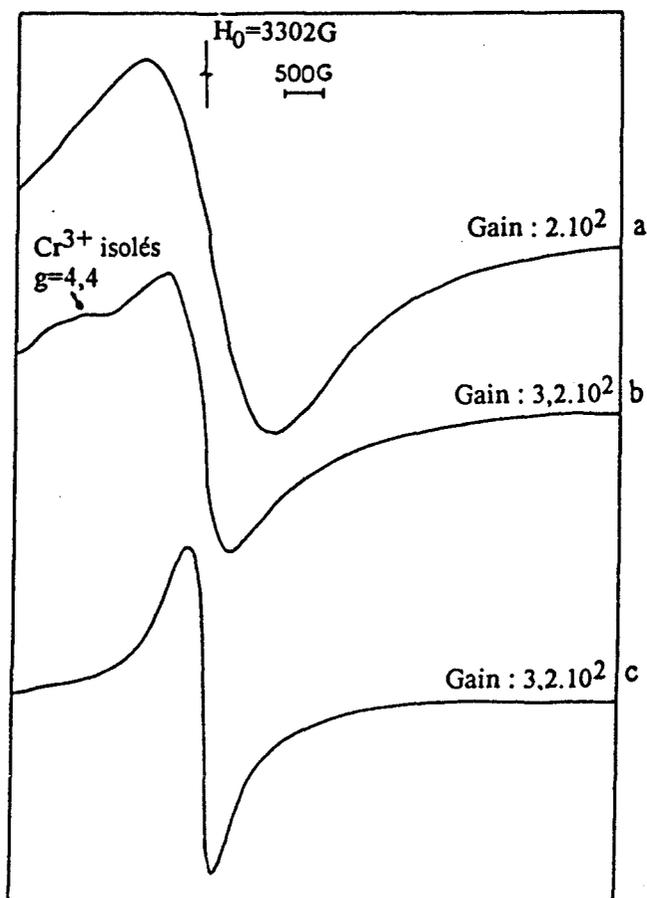


figure II-19 :

Spectres RPE du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ non activé (a), activé (b), désactivé (c)

V. 2) Activation et désactivation

Le spectre du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ activé et traité à 350°C est présenté sur la figure II-20.

L'activation se caractérise par :

- la suppression de la raie située à 3676 cm⁻¹ et l'observation d'une bande faible à 1104 cm⁻¹ relative au mode de déformation de groupements hydroxyles libres ;
- l'apparition d'une absorption à 1125 cm⁻¹ associée aux liaisons Al=O ;
- une accentuation du profil dédoublé situé à 720 cm⁻¹ et 605 cm⁻¹, comparable à celle du support hydraté puis fluoré (tableau II-1).

L'activation du catalyseur entraîne donc une élimination importante de groupements hydroxyles libres et la formation de liaisons Al=O. Il n'y a pas d'effet apparent du nickel et du chrome sur l'évolution des liaisons Al-F. Le spectre de ce catalyseur ressemble donc fortement à son équivalent après imprégnation "à blanc" de l'alumine fluorée (tableau II-1). Néanmoins, pour le catalyseur, l'absence d'une bande à 3678 cm^{-1} et l'intensité faible de la raie à 1104 cm^{-1} attestent d'une densité d'hydroxyles libres moins importante.

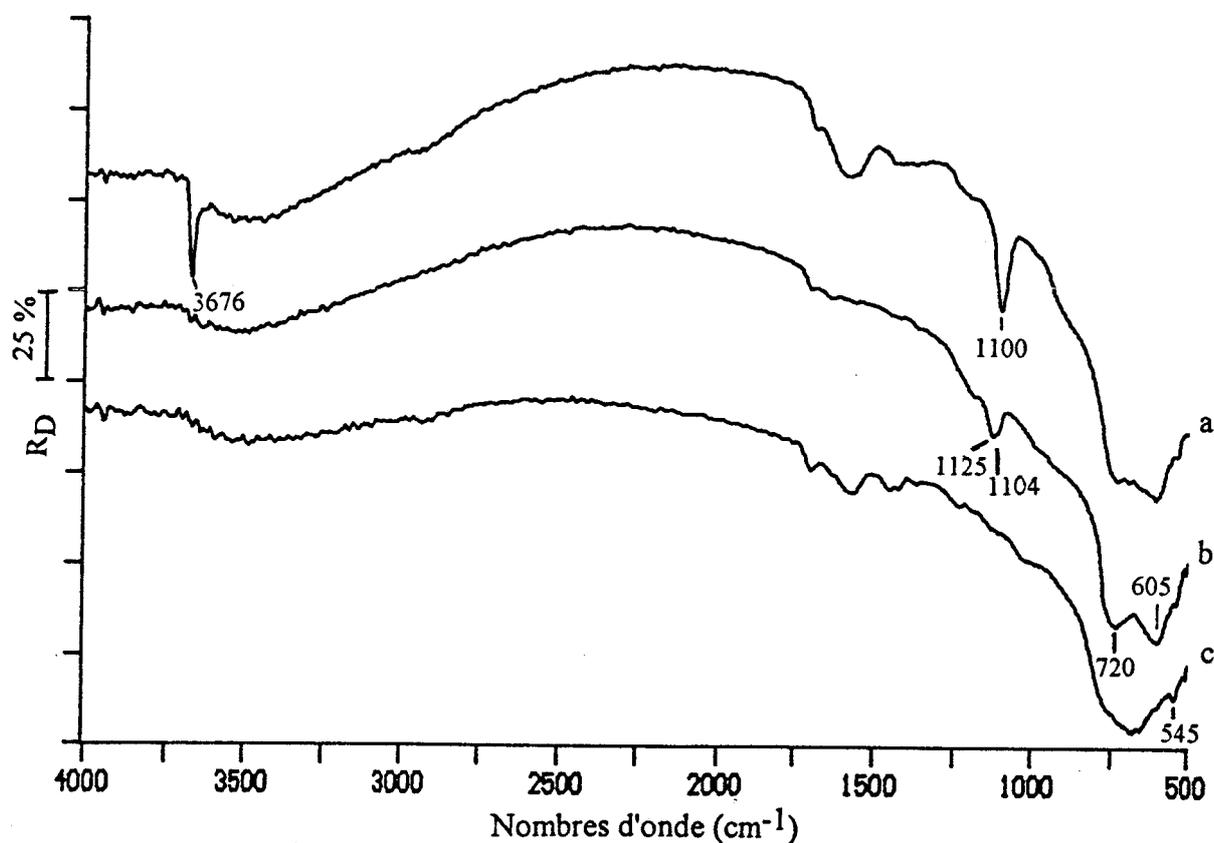


figure II-20 :

Spectres du catalyseur Ni-Cr/ AlF_3 traité à 350°C : non activé (a), activé (b), désactivé (c)

Ce catalyseur activé a été utilisé pour la réaction de fluoration du F133a en F134a. Devenu inactif, son spectre est présenté sur la figure II-20.

La désactivation se traduit par :

- l'élimination de la bande située à 1104 cm^{-1} ;
- la disparition de l'absorption à 1125 cm^{-1} ;
- un retour à une bande unique centrée sur 670 cm^{-1} ;
- la formation d'une raie fine à 545 cm^{-1} relative à la phase cristalline αAlF_3 [18].

La réaction catalytique impliquant une fluoration importante du catalyseur entraîne donc :

- une déshydroxylation totale ;
- la disparition des espèces oxygénées $\text{Al}=\text{O}$;
- une évolution du support avec une homogénéisation des liaisons Al-F ;
- l'apparition d'une nouvelle phase cristalline αAlF_3 , résultat appuyé en diffraction des rayons X par la détection d'une cristallisation croissante de l'alumine fluorée.

Le catalyseur activé et le catalyseur désactivé ont également été étudiés par RPE. Leurs spectres sont illustrés sur la figure II-19.

A l'étape d'activation, un signal large et complexe correspond à la superposition de plusieurs raies relatives à des espèces chimiques différentes :

- une raie vers $g=1,97$. Par référence à l'étude du catalyseur Cr/AlF_3 , elle rend compte d'ions Cr^{3+} groupés (phase β) ;
- un signal vers $g=2,24$. Par comparaison au spectre du catalyseur Ni/AlF_3 , il est relatif aux ions Ni^{2+} ;
- une raie autour de $g=4,4$. Elle est représentative de la résonance d'ions Cr^{3+} isolés [77-78]. Cette phase du chrome désignée sous le terme de phase δ consiste en des ions découplés électroniquement.

Après désactivation, le signal est centré sur $g=1,97$, il est relatif aux ions Cr^{3+} groupés. En particulier, la raie située à $g=4,4$ a disparu.

Les ions Cr^{3+} isolés impliquent une dispersion du chrome. N'étant observés ni avant activation, ni après désactivation, ils sont caractéristiques de l'activité du catalyseur. De plus, absents sur le catalyseur Cr/AlF_3 , leur formation dépend du nickel.

V. 3) Substitution isotopique

Afin de connaître la stabilité des groupements hydroxyles observés à 3676 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} sur le catalyseur après traitement à 350°C , nous avons reproduit l'expérience de deutération. La procédure d'adsorption de D_2O reste la même, que lorsqu'elle a été appliquée au support.

Le spectre obtenu à la fin du processus est présenté sur la figure II-21 et, comparé au spectre du catalyseur avant l'adsorption de D_2O .

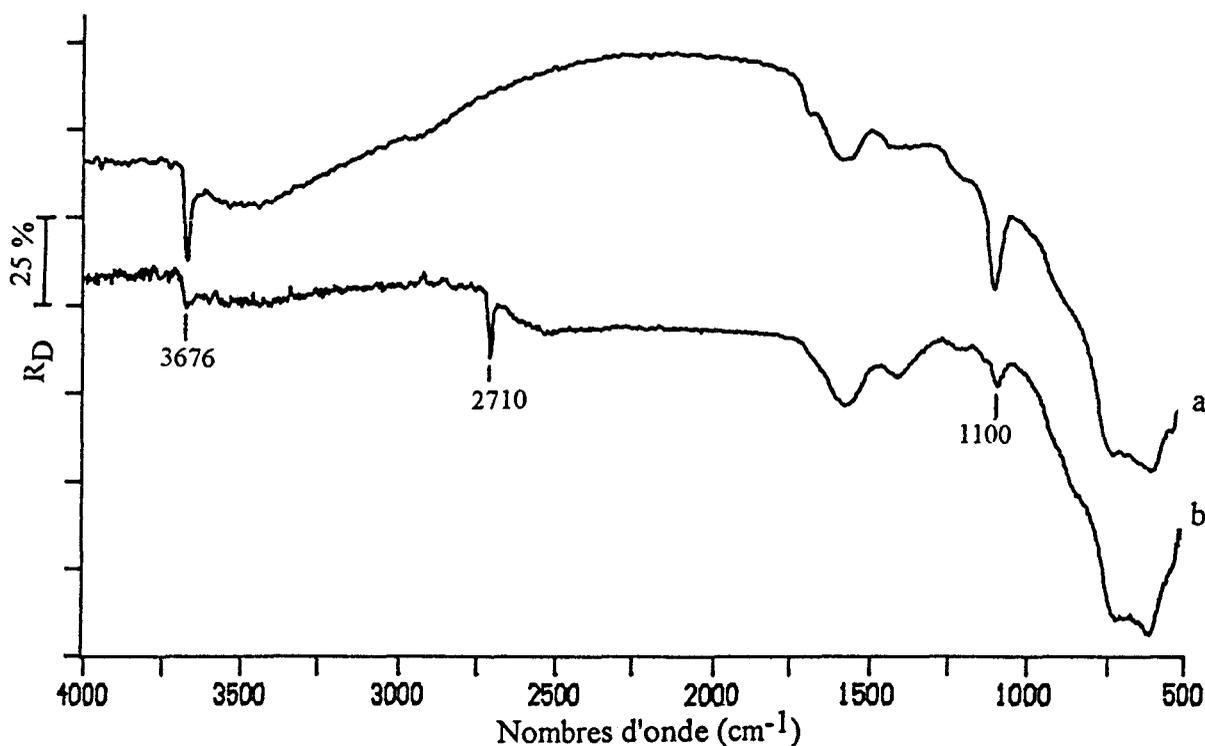


figure II-21 :

Spectres du catalyseur Ni-Cr/ AlF_3 traité à 350°C (a)
puis soumis à une atmosphère D_2O et traité à 350°C (b)

L'exposition à l'atmosphère D_2O entraîne une forte atténuation des bandes situées à 3676 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} . On note par ailleurs l'apparition d'une raie fine et intense à 2710 cm^{-1} . Le rapport entre les fréquences 3676 et 2710 cm^{-1} étant de 1,36, l'apparition de cette bande est directement imputée au remplacement des groupements OH vibrant à 3676 cm^{-1} par OD.

La raie observée à 2710 cm^{-1} est donc attribuée au mode d'élongation O-D. Le rapport d'intensité entre les raies à 3676 et 2710 cm^{-1} permet d'évaluer à plus de 80% le nombre d'hydroxyles affectés. La substitution est donc presque totale. La bande relative au mode de déformation des groupements OD est attendue vers 835 cm^{-1} , mais elle n'est pas franchement observée en raison de l'absorption forte du support.

Dans une atmosphère de D_2O , le catalyseur et le support imprégné "à blanc" ont donc un comportement différent. Le dépôt bimétallique influence l'efficacité de la réaction isotopique en facilitant la substitution OH - OD. Ceci atteste d'une déstabilisation des hydroxyles, déstabilisation qui justifie leur élimination plus aisée à l'activation.

V. 4) Comparaison avec le catalyseur coimprégné de chlorure de nickel hexahydraté et d'oxyde de chrome en milieu méthanolique sur alumine

Le catalyseur $\text{Ni-Cr/Al}_2\text{O}_3$ est préparé selon la même procédure que le catalyseur Ni-Cr/AlF_3 avec des teneurs en nickel et en chrome très proches (respectivement de 6,6% et 5,6%). Son activité est nettement inférieure à celle du catalyseur supporté sur l'alumine fluorée. Les spectres étudiés sont présentés sur la figure II-22.

Lorsque l'échantillon n'est pas traité thermiquement, nous observons :

- une bande large dans la région $3500 - 3000\text{ cm}^{-1}$ et une raie plus fine à 1610 cm^{-1} qui reflètent une forte présence d'eau adsorbée ;
- une bande intense sous 1000 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation Al-O et Al-(OH) de l'alumine ;
- des raies vers 1570 et 1366 cm^{-1} relatives à des impuretés en interaction avec le chrome de degré d'oxydation trois.

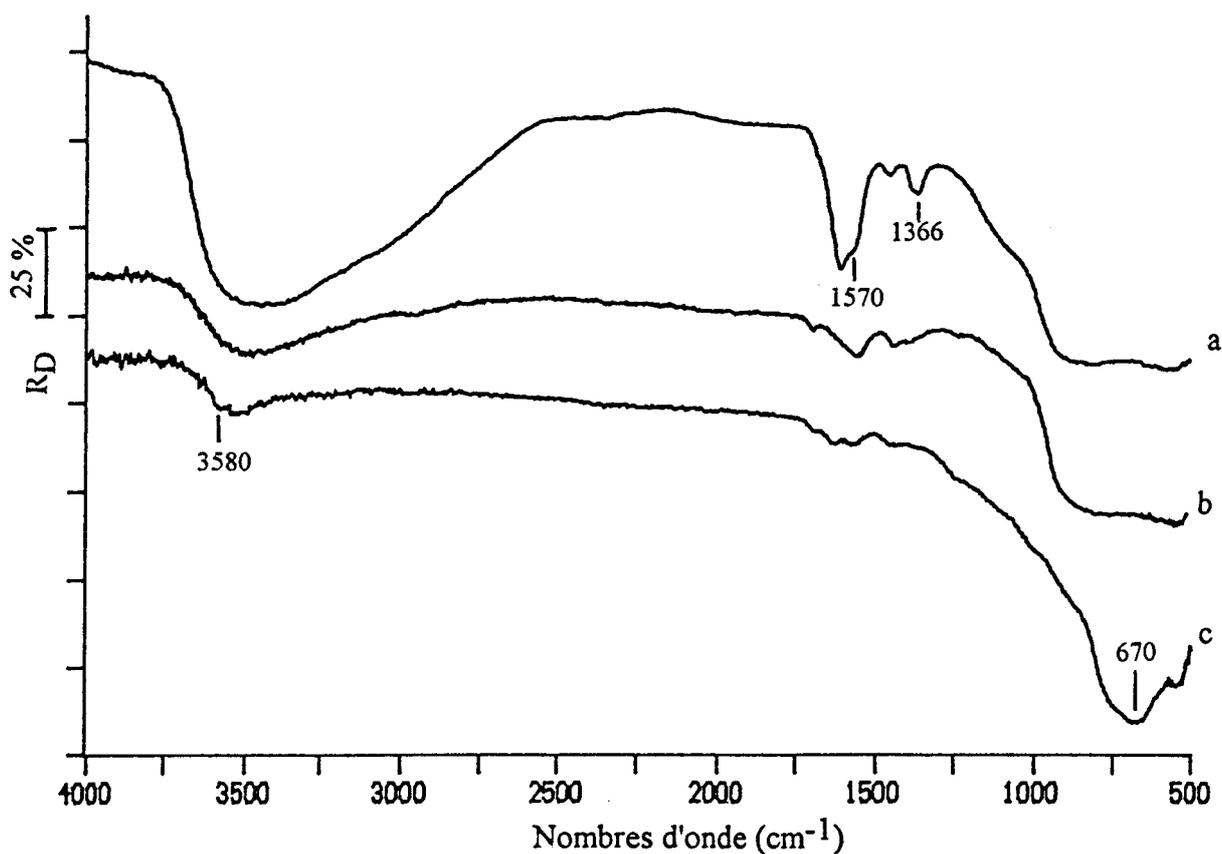


figure II-22 :

Spectres du catalyseur Ni-Cr/ Al_2O_3 non traité (a), traité à 350°C (b), activé et traité à 350°C (c)

Après déshydratation, l'atténuation des absorptions situées vers $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ et $1640 - 1610 \text{ cm}^{-1}$ traduit un départ important d'eau. Il subsiste une bande avec un maximum à 3580 cm^{-1} attribuée, par référence à l'étude de l'alumine, à des fonctions hydroxyles engagées dans des liaisons hydrogène.

Nous n'observons pas de raies à 3645 , 3530 , 1211 et 1175 cm^{-1} relatives à des groupements OH isolés. La comparaison avec le spectre de l'alumine établit également la disparition des bandes à 3730 et 3690 cm^{-1} associées aux hydroxyles libres et suggère une consommation des hydroxyles de surface de l'alumine par imprégnation de l'oxyde de chrome [50-51].

Après activation, la bande observée sous 1000 cm^{-1} s'affine en une raie centrée sur 670 cm^{-1} . Cette évolution, comparable à celle de la fluoration de l'alumine (partie III-1), atteste de la formation de liaisons Al-F au détriment des groupements Al-O et Al-OH. Il reste la bande large vers 3580 cm^{-1} qui démontre que la fluoration n'a pas éliminé tous les groupements hydroxyles. On note l'absence de dédoublement vers 720 et 605 cm^{-1} lié à une évolution des vibrateurs Al-F ainsi que l'absence des bandes vers 1125 et 1104 cm^{-1} associées respectivement à des liaisons Al=O et au mode de déformation de groupements hydroxyles libres.

En définitive, les spectres du catalyseur Ni-Cr/Al₂O₃ sont différents sous de nombreux aspects de leurs correspondants Ni-Cr/AlF₃. En particulier, l'absence de fonctions OH libres caractérise l'interaction du chrome avec le support. Après activation, l'unicité de la bande centrée sur 670 cm^{-1} suggère une interaction encore forte du chrome et du support compatible avec l'importance du nombre de sites hydroxyles.

VI. CONCLUSION

Ce travail a permis de démontrer l'importance du support dans la caractérisation par infrarouge du catalyseur Ni-Cr/AlF₃.

A l'étape d'imprégnation, malgré sa teneur en nickel de 6,5%, le catalyseur Ni-Cr/AlF₃ ne possède pas de nickel en excès sous forme NiCl₂.6H₂O. Ceci établit que les 6,5% de nickel sont en interaction avec l'environnement. Comme la capacité du support à fixer le nickel seul est estimée à environ 2,7% sur le catalyseur Ni/AlF₃, nous envisageons la possibilité qu'une partie du nickel interagit avec le chrome.

Le chrome s'accroche sur l'alumine fluorée par l'intermédiaire de groupements hydroxyles. Sur le catalyseur Cr/AlF₃ à 7% de chrome, l'interaction est telle qu'elle élimine les hydroxyles libres. En présence de nickel et pour une charge en chrome voisine (6%), ceux-ci sont observés et sont utilisés comme critère d'atténuation de l'interaction chrome - support.

Nous avons donc mis en évidence une influence réciproque du nickel et du chrome contribuant à affaiblir l'interaction de chacun des cations avec le support. Ceci est appuyé par l'absence d'altération des liaisons Al-F lors d'une coimprégnation.

L'activation du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ élimine des hydroxyles et atténue encore l'interaction chrome - support. Ce phénomène est accentué par la présence de nickel. En effet, c'est l'environnement mixte nickel - chrome qui facilite la substitution des groupements hydroxyles par des atomes de fluor. Ceci a été établi par une étude de déstabilisation des hydroxyles libres lors d'une expérience de substitution isotopique. Ce résultat permet, grâce à l'évaluation de la proportion d'hydroxyles affectés, une estimation de leur réactivité vis-à-vis du fluor.

Lorsque l'imprégnation est réalisée sur une alumine, sa grande densité en sites hydroxyles, même après activation, entraîne une forte interaction chrome - support que le nickel ne suffit pas à contrôler.

Enfin, la présence prolongée de HF lors de la réaction de fluoration du F133a en F134a conduit pour le catalyseur Ni-Cr/AlF₃ à la disparition totale des hydroxyles. La diminution de l'interaction chrome - support se répercute alors sur l'état de surface du chrome moins dispersé et sur la structure du support.

CHAPITRE III

*Etude par spectroscopies Raman
et infrarouge de catalyseurs à base
d'oxyde de chrome VI*

L'alumine fluorée, comme l'alumine, est un diffuseur Raman très pauvre. C'est pourquoi, la spectrométrie Raman est adaptée à l'obtention d'informations détaillées sur la structure moléculaire des oxydes métalliques imprégnés sur l'alumine fluorée.

Au chapitre II, nous avons démontré sur le spectre infrarouge du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ une prépondérance des bandes de vibration du support. Les deux spectroscopies sont donc complémentaires.

Toutefois, l'analyse par Raman du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ ne pourra être envisagée que via un traitement thermique qui affecte le degré d'oxydation du chrome et qui nous amène à étudier des catalyseurs à base d'oxyde de chrome VI. Lorsque ces oxydes sont déposés sur l'alumine fluorée, la spectrométrie infrarouge est exploitable pour l'identification de leurs structures dans la région 1030 - 860 cm⁻¹. Nous utiliserons cet avantage pour compléter et valider les interprétations proposées au chapitre II.

I. MISE AU POINT DE LA METHODE D'ANALYSE RAMAN DU CATALYSEUR Ni-Cr/AlF₃

I. 1) Techniques expérimentales

Deux types de spectrométries de diffusion Raman sont utilisées :

- la microspectrométrie Raman à excitation dans le visible dite spectrométrie dispersive ;
- la spectrométrie Raman excitée dans le proche infrarouge dite à transformée de Fourier (Raman TF).

L'appareil utilisé en spectrométrie dispersive est un microspectromètre Raman Dilor XY (annexe 1). Il est équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide, dernièrement installé au laboratoire et tout à fait adapté aux signaux de diffusion peu intenses des catalyseurs étudiés. En effet, en raison de son bruit de fond faible, il permet une augmentation du temps d'accumulation par rapport à un détecteur de type barrettes de photodiodes, plus approprié pour des signaux d'intensité "normale".

La longueur d'onde excitatrice est choisie par compromis entre plusieurs considérations contradictoires :

- l'intensité de diffusion Raman croît, en première approximation, proportionnellement à la puissance quatrième de la fréquence (ν^4), ce qui mène à choisir la longueur d'onde excitatrice la plus faible possible ;
- inversement, la nécessité de réduire l'intensité de la fluorescence à une valeur négligeable conduit à opter pour une longueur d'onde excitatrice élevée lorsque l'échantillon contient des impuretés fluorescentes.

La sélection de la puissance d'excitation mérite également une attention particulière puisqu'une irradiation trop intense risque d'entraîner une dégradation thermique de l'échantillon.

La technique interférométrique a l'avantage d'utiliser une excitation dans le proche infrarouge qui minimise l'énergie de la radiation incidente. Elle est donc adaptée, en règle générale, à l'analyse de matériaux fluorescents. De plus, elle atténue les risques éventuels de destruction de l'échantillon.

Paramètres expérimentaux

En spectrométrie dispersive, l'échantillon est analysé sous forme de billes sous le microscope (objectif x100) dans des conditions ambiantes. La surface étudiée représente environ $1\mu\text{m}^2$. La région explorée s'étend de 1160 à 100 cm^{-1} . La radiation excitatrice est la raie verte du laser Ar^+ de longueur d'onde 514,5 nm.

Certains catalyseurs étudiés étant particulièrement sensibles au faisceau laser, nous avons suivi leur évolution à l'aide d'une caméra couplée au microscope. Pour minimiser les risques de dégradation, la puissance est limitée à des valeurs faibles comprises entre 2 mW et 6 mW au voisinage de l'échantillon. Elle est exceptionnellement fixée à 300 mW pour l'enregistrement des spectres des solutions aqueuses avec un grossissement de 10. Le temps d'accumulation varie de dix à vingt minutes selon la stabilité du catalyseur sous le faisceau.

La microspectrométrie permettant des réglages très précis est apparue plus adaptée que la macrospectrométrie aux signaux faibles. Son caractère local, permettant d'atténuer la contribution de la fluorescence est également plus favorable à la détection de bandes de diffusion. Mais il impose de vérifier la reproductibilité du spectre en multipliant les analyses, pour chaque catalyseur, sur différentes billes et différentes zones d'une même bille.

Le spectromètre à transformée de Fourier est un module Raman TF FRA106 BRUKER couplé à un spectromètre IRTF IFS88 (annexe 1). Il est équipé d'un laser YAG qui émet une longueur d'onde de $1,06\ \mu\text{m}$ et d'un détecteur au germanium refroidi à l'azote liquide.

Les échantillons sont analysés, dans des conditions ambiantes, sous forme de poudre. La moyenne issue du broyage d'une trentaine de billes permet de pallier à l'inconvénient d'une hétérogénéité éventuelle des billes.

Le spectre s'étend de 3500 cm^{-1} à 100 cm^{-1} . La puissance laser au voisinage de l'échantillon est évaluée à environ 400 mW, parfois à 200 mW. Le nombre d'interférogrammes accumulés est porté à 150 et la résolution est fixée à 4 cm^{-1} .

Les paramètres spectrométriques utilisés en infrarouge sont les mêmes que ceux décrits au chapitre II.

I. 2) Obtention des spectres Raman du catalyseur Ni-Cr/AlF₃

I. 2. 1) Etude du catalyseur

Le spectre du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ enregistré par spectrométrie Raman dispersive se caractérise par un fond continu, relatif à une très forte fluorescence, qui élimine toute possibilité de détection de bandes de diffusion.

La spectrométrie Raman TF, en général adaptée à l'analyse de ce type d'échantillon, aboutit à un spectre avec un signal de fond intense dans la région $3500 - 100\text{ cm}^{-1}$, sur lequel il est impossible de distinguer des raies de diffusion. Le résultat est inchangé quelque soit le type d'échantillonnage : bille, poudre, pastille de produit pur, de produit dispersé. Ce phénomène inexplicable est observé également pour l'alumine fluorée et pour l'alumine dans la région $3500 - 1000\text{ cm}^{-1}$, et semble intrinsèque aux supports.

I. 2. 2) Protocole d'analyse

Dans le but d'éliminer la fluorescence et le fond nuisible à l'obtention de spectres Raman, nous avons procédé à différents traitements thermiques.

Pour affecter le moins possible les degrés d'oxydation des ions du catalyseur, nous avons testé tout d'abord, des traitements thermiques sous atmosphère inerte d'azote. Ils n'ont pas abouti à des spectres Raman exploitables.

L'étude par Raman devient possible après une calcination sous air. Le catalyseur est précisément soumis, sous balayage d'air comprimé, au protocole suivant :

- montée à 100°C/h jusqu'à 250°C ;
- stabilisation à 250°C pendant deux heures ;
- montée à 100°C/h jusqu'à 350°C puis stabilisation pendant 4 heures.

Le spectre Raman dispersif, présenté sur la figure III-1, fait apparaître en particulier des raies à 948, 935, 904, 813, 795, 385 et 356 cm^{-1} . Le signal de fond est éliminé. Cette disparition est imputée à la décomposition, par oxydation, des impuretés fortement fluorescentes.

En revanche, la qualité du spectre obtenu par spectrométrie Raman TF n'est pas améliorée.

Les bandes observées correspondent à des vibrations d'oxydes de chrome VI [20,53,60] et traduisent une oxydation des espèces chrome pendant le traitement. Le protocole mis au point nous éloigne donc de la composition chimique réelle du catalyseur, mais il est l'unique solution à l'étude du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ par spectrométrie Raman.

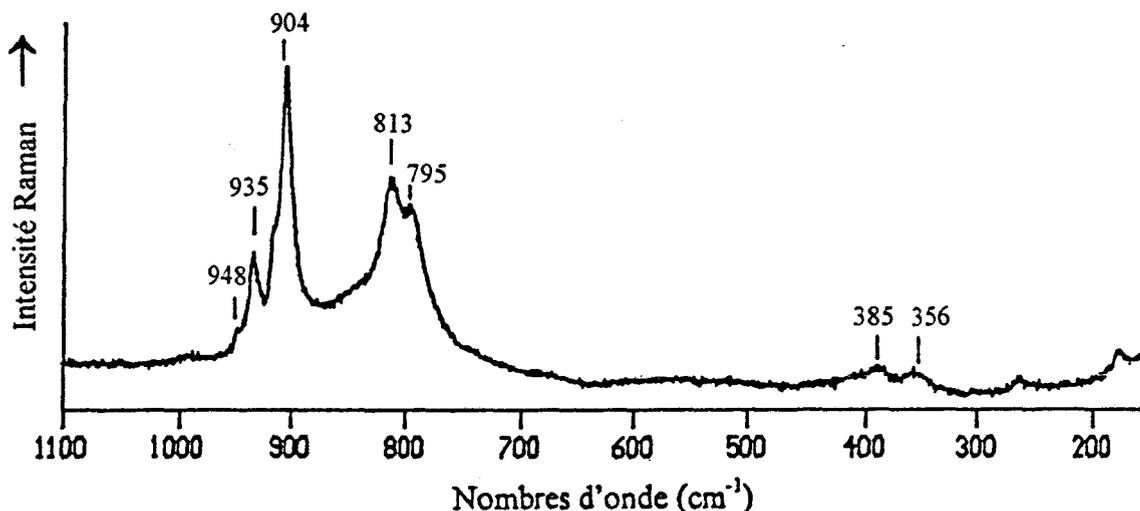


figure III-1 :

Spectre Raman dispersif du catalyseur calciné sous air Ni-Cr/AlF₃, P=2 mW

I. 2. 3) Etude en spectroscopie infrarouge du catalyseur calciné sous air

Le spectre infrarouge du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ calciné sous air est illustré dans la région 1070 cm⁻¹- 650 cm⁻¹ sur la figure III-2. Malgré l'absorption intense de l'alumine fluorée maximum à 670 cm⁻¹, des bandes de vibration se dégagent dans la région 980 - 880 cm⁻¹ et attestent effectivement de la présence d'oxyde de chrome VI [24, 52-53].

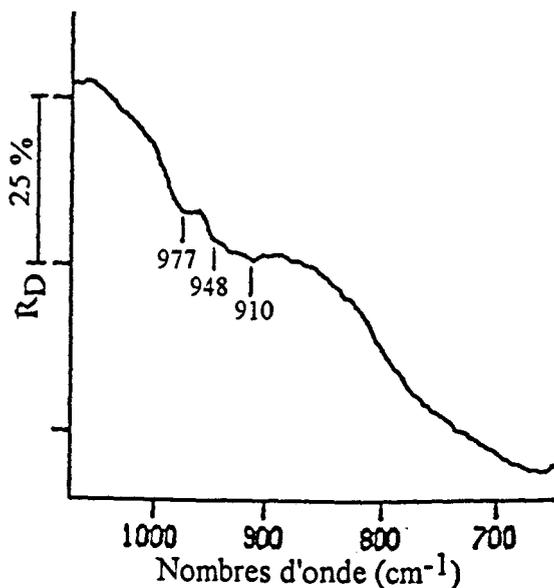


figure III-2:

Spectre infrarouge du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ calciné sous air

Compte tenu des informations nouvelles apportées par les espèces Cr⁶⁺, nous nous sommes orientés vers la préparation et l'étude de catalyseurs supportés à base d'oxyde de chrome VI. Ils nous serviront de modèles pour la caractérisation du catalyseur Ni-Cr/AlF₃.

II. ETUDE DE CATALYSEURS A BASE D'OXYDE DE CHROME VI

Dans cette partie, nous étudierons des catalyseurs à base d'oxyde de chrome VI pour lesquels nous ferons varier le support (alumine ou alumine fluorée), le prétraitement thermique et la charge pondérale en chrome. Nous analyserons aussi l'influence de l'ajout du nickel sur la structure des oxydes de chrome en surface.

II. 1) Procédure de synthèse

La méthode de préparation adoptée pour les catalyseurs à base d'oxyde de chrome VI sur une alumine ou une alumine fluorée se définit comme suit :

- détermination du volume poreux du support par imprégnation d'eau jusqu'à saturation ;
- imprégnation goutte à goutte d'un équivalent au volume poreux d'une solution aqueuse du précurseur métallique. Cette étape est réalisée, dans des conditions ambiantes, à partir soit d'une solution d'acide chromique, soit d'une solution de chlorure de nickel hexahydraté, soit d'un mélange de ces deux précurseurs ;
- séchage à température ambiante pendant deux heures, puis à 110°C sous air environ 15 heures.

Pour différencier un catalyseur monoprégne à base de chrome non réduit d'un catalyseur synthétisé en milieu méthanolique étudié dans le chapitre précédent, nous utiliserons l'appellation $\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$ par opposition à Cr/AlF_3 .

Des catalyseurs ont également été préparés par imprégnations successives de nickel puis de chrome et seront désignés par $\text{CrO}_3/\text{Ni}/\text{AlF}_3$ par opposition à $\text{Ni-CrO}_3/\text{AlF}_3$ pour l'imprégnation simultanée.

Les échantillons sont définis dans le tableau III-1. Les charges pondérales en chrome et en nickel y figurent. Chaque catalyseur est caractérisé par une couleur particulière qui s'étend du jaune à l'orange foncé.

<i>Catalyseurs</i>	<i>Cr (%)</i>	<i>Ni (%)</i>	<i>Couleur après séchage à 110°C</i>	<i>Perte de masse (%)</i>
$\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$	9,2	-	orange	5,10
$\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	9,6	-	jaune foncé	4,50
$\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$	5,8	-	orange clair	3,71
$\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$	-	5,5	jaune	2,63
$\text{Ni-CrO}_3/\text{AlF}_3$	5	4,8	orange foncé	6,30
$\text{Ni-CrO}_3/\text{AlF}_3$	4,3	8,75	orange foncé	4,91
$\text{CrO}_3/\text{Ni}/\text{AlF}_3$	4,7	4,75	orange foncé	5,70

tableau III-1 : Liste des catalyseurs modèles

Les catalyseurs seront analysés par les deux techniques Raman et par spectroscopie infrarouge dans des conditions ambiantes, en particulier après séchage à 110°C. Leur calcination à 350°C sous azote selon le protocole décrit plus haut s'accompagne d'une perte importante de masse chiffrée dans le tableau III-1. Elle peut être corrélée au départ d'eau mis en évidence par infrarouge dans les régions 3500 - 3000 cm^{-1} et 1640 - 1610 cm^{-1} . Les catalyseurs séchés sont donc encore fortement hydratés.

II. 2) Critères d'interprétation des spectres

Nous allons définir, précisément, les bandes de vibration Raman et infrarouge de composés de référence sur lesquels nous appuierons nos interprétations futures.

II. 2. 1) Les composés de référence du chrome

Les spectres des ions CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ et $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ en solution aqueuse sont schématisés à partir de l'étude de Michel [20,60] sur la figure III-3. Les structures de ces anions y sont rappelées et les attributions vibrationnelles sont présentées dans le tableau III-2.

L'ion isolé CrO_4^{2-} de symétrie tétraédrique possède quatre modes de vibration fondamentaux actifs en Raman, certains étant dégénérés : 887 cm^{-1} ($\nu_3(\text{F}_2)$), 846 cm^{-1} ($\nu_1(\text{A}_1)$), 371 cm^{-1} ($\nu_4(\text{F}_2)$), 348 cm^{-1} ($\nu_2(\text{E})$).

Dans le cas des dimères, trimères et tétramères, la polymérisation induit de nouvelles bandes dans le spectre Raman attribuées aux liaisons pontées Cr-O-Cr et à des levées de dégénérescence. Le rapport d'intensité de $\nu_s(\text{CrO}_3)$ et $\nu_s(\text{CrO}_2)$ [$I(904)/I(956)$] décroît quand le nombre de groupements CrO_2 internes au polymère augmente c'est-à-dire de $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ à $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$.

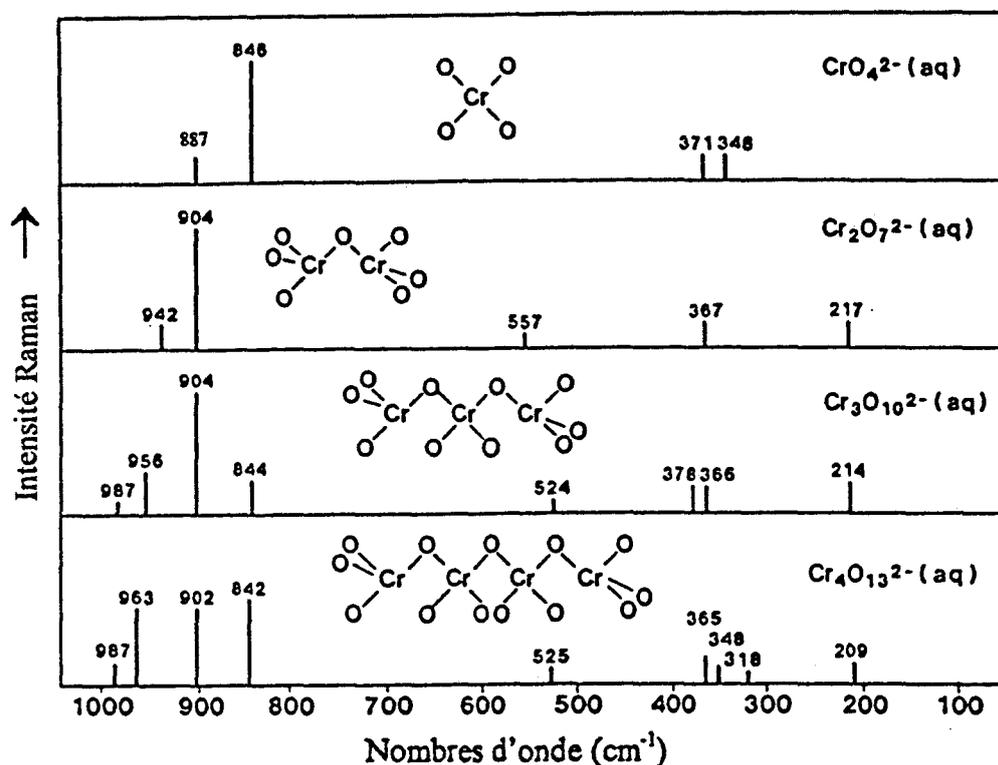


figure III-3 :

Spectres Raman de composés oxyde de chrome VI en solution aqueuse

CrO_4^{2-}		$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		$\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$			$\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$	Attributions
[60]	0,1M + KOH [56]	[60]	0,45M [56]	[20]	2,6M et 6,2M [56]	notre étude	[20]	
				987			987	$\nu_{\text{as}}(\text{CrO}_2)$
				956	962	955	963	$\nu_{\text{s}}(\text{CrO}_2)$
887	886	942	942	942 ^a			942 ^a	$\nu_3(\text{F}_2)/$ $\nu_{\text{as}}(\text{CrO}_3)$
846	848	904	904	904	904	901	902	$\nu_1(\text{A}_1)/$ $\nu_{\text{s}}(\text{CrO}_3)$
		772						$\nu_{\text{as}}(\text{CrOCr})$
				844	846	846	842	$\nu_{\text{s}}(\text{OCrO})$
		557	555	524		520	525	$\nu_{\text{s}}(\text{CrOCr})$
371	352	367	367	378	378	378	365	$\nu_4(\text{F}_2)/$ $\delta(\text{CrO}_3)$
348				366			348	$\nu_2(\text{E})/$ $\delta(\text{CrO}_3)$
							318	
		217	217	214	217	213	209	$\delta(\text{CrOCr})$

ν : mode d'élongation, δ : de déformation, s : symétrique, as : antisymétrique

a : fréquences estimées

tableau III-2 :

Attributions des bandes Raman des composés d'oxyde de chrome VI en solution aqueuse.

Nous avons enregistré, par Raman dispersif, les spectres des solutions aqueuses d'acide chromique très acides ($\text{pH} < 1$) à partir desquelles ont été préparés les catalyseurs $\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$ et $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La figure III-4 présente le spectre Raman de la solution 2,95M qui a servi à la synthèse de $\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$ contenant 9,2% de chrome. Les bandes et leurs attributions sont présentées dans le tableau III-2. L'observation simultanée de raies à 955, 901 et 846 cm^{-1} reflète la présence de structures polymériques. Le rapport d'intensité $[\text{I}(901)]/[\text{I}(955)]$ privilégie plutôt l'hypothèse d'ions trichromates. Ce résultat, considéré du point de vue de la concentration en chrome et du pH, coïncide avec les travaux de Michel [20] et de Vuurman [56]. Les conclusions relatives aux solutions utilisées pour la préparation des catalyseurs $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$ respectivement à 9,6% et 5,8% de chrome sont similaires et démontrent la présence de trimères.

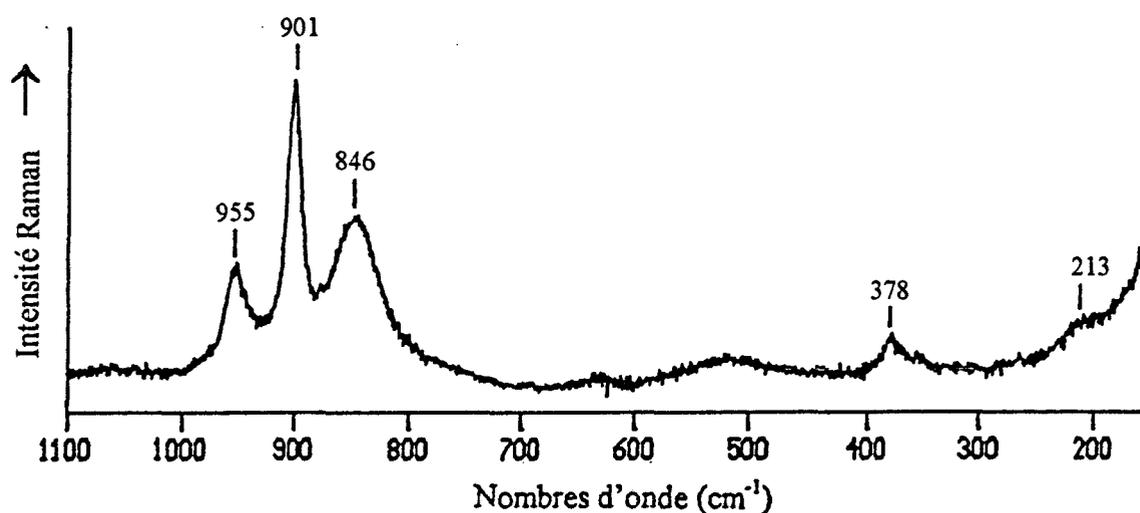


figure III-4 :
Spectre Raman dispersif d'une solution 2,95M d'oxyde de chrome VI

Des spectres Raman comparables à ceux des solutions sont observés sur des composés solides d'oxyde de chrome VI [52-53], mais ils contiennent des bandes supplémentaires dues à la distorsion de l'unité oxyde de chrome dans l'état solide.

Le tableau III-3 dresse un bilan détaillé des bandes de vibration Raman et infrarouge de plusieurs composés solides d'oxyde de chrome VI et de CrOF_4 isolé dans une matrice de gaz inerte.

CrOF ₄ [83] IR	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ [52]		K ₂ Cr ₃ O ₁₀ [53]		K ₂ Cr ₄ O ₁₃ [53]		Attributions
	R	IR	R	IR	R	IR	
1028							$\nu(\text{CrO})$
			980(2)	986(F) 972(F)	982(1)	982(TF) 976(F)	$\nu_{\text{as}}(\text{CrO}_2)$
			961(3) 945(7)	960(F) 945(TF)	957(4)	945(TF)	$\nu_{\text{s}}(\text{CrO}_2)$
	946(3)	955(TF) 937(TF)	930(1)	934(TF)	936(1)		$\nu_{\text{as}}(\text{CrO}_3)$
	904(10)	906(MF) 884(MF)	903(6)	900(F) 865(M)	906(2) 887(6) 872(5)	903(F) 879(F)	$\nu_{\text{s}}(\text{CrO}_3)$
	770(0)	795(F) 762(f)	818(10) 761(5)	827(F) 775(F) 740(F)	818(10)	819(F) 728(TF)	$\nu_{\text{as}}(\text{CrOCr})/\nu_{\text{s}}(\text{OCrO})$
	560(2)	567(f)	562(1) 518(2)	552(MF) 516(M)	572(1) 518(2) 490(2)	570(f) 510(f) 480(M)	$\nu_{\text{s}}(\text{CrOCr})$
			378(2)	383(f) 372(f)	380(1)	390(f) 378(f)	$\delta(\text{CrO}_2)$
	370(5)		358(1)	357(M) 340(MF)	332(1)	338(F) 315(f)	$\delta(\text{CrO}_3)$
			262(1) 230(2)		235(2)		$\rho(\text{CrO}_3)$
	217(4)		212(3)		216(2)		$\delta(\text{CrOCr})$

ν : mode d'élongation, δ : de déformation, ρ : rocking, s : symétrique, as : antisymétrique
TF : intensité très forte, F : forte, MF : moyennement forte, M : moyenne, f : faible

Tableau III-3 :

Attributions des bandes Raman et infrarouge de composés d'oxyde de chrome VI de référence

Par rapport aux spectres des solutions aqueuses, on observe en particulier à 818 cm⁻¹, une raie Raman très intense sur les trichromates et les tétrachromates solides. Elle est attribuée au mode d'élongation antisymétrique Cr-O-Cr alors que la bande très faible à 518 cm⁻¹ est associée au mode d'élongation symétrique Cr-O-Cr [53]. Cette interprétation est remise en cause par Vuurman [51] et est considérée comme plutôt improbable puisque, habituellement, en Raman le mode d'élongation symétrique est plus intense que le mode antisymétrique correspondant. Il préfère attribuer cette bande à une vibration d'élongation symétrique des liaisons O-Cr-O, chacun des atomes d'oxygène étant lié à un autre cation chrome.

Malgré cette controverse, les deux cas envisagent l'association de la raie intense à 818 cm^{-1} à une vibration de liaisons pontées chrome - oxygène.

L'ensemble des informations Raman et infrarouge présentées dans ce tableau révèle que la position des bandes d'élongation symétrique augmente selon l'ordre :

$$\nu_s(\text{OCrO}) < \nu_s(\text{CrO}_3) < \nu_s(\text{CrO}_2) < \nu_s(\text{CrO}).$$

II. 2. 2) Les composés de référence du nickel

Le composé NiO est caractérisé par une bande Raman vers 497 cm^{-1} [63].

Ni(OH)₂ est représenté par deux raies intenses et fines à 510 et 445 cm^{-1} et une raie plus faible à 304 cm^{-1} [63].

NiAl₂O₄ est caractérisé en Raman après calcination à 500°C par deux bandes à 884 et 570 cm^{-1} [62-63].

Le spectre Raman du précurseur NiCl₂.6H₂O est décrit dans la littérature, à partir de mesures faites à 77 K [35], par une bande à 473 cm^{-1} relative à la vibration d'élongation symétrique des liaisons Cl-Ni-Cl et par deux raies à 271 et 293 cm^{-1} attribuées aux modes d'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons Ni-O avec l'eau coordonnée .

II. 3) Effet laser

Les figures III-5 à III-7 présentent les enregistrements réalisés par Raman TF, par Raman dispersif et par infrarouge pour le catalyseur CrO₃/AlF₃ constitué de 9,2% de chrome.

Le spectre Raman TF du catalyseur séché, malgré un fond parasite, révèle, dans la région $980 - 900\text{ cm}^{-1}$, plusieurs bandes relatives aux modes d'élongation CrO₂ et CrO₃ des oxydes de chrome VI. Ces bandes sont associées à des raies vers 367 et 216 cm^{-1} .

Ce spectre est confirmé par infrarouge puisque la figure III-7 montre différentes composantes dans la région $980 - 880 \text{ cm}^{-1}$. En revanche, il ne coïncide pas avec la bande large observée vers 880 cm^{-1} sur le spectre Raman dispersif.

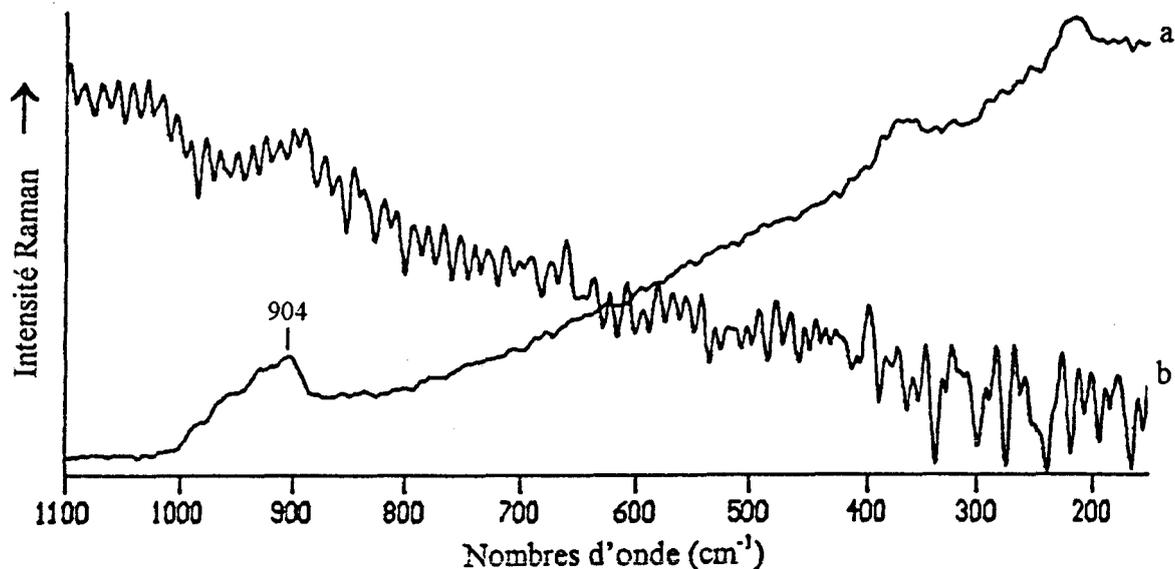


figure III-5 :

Spectres Raman TF du catalyseur $\text{CrO}_3(9,2\%)/\text{AlF}_3$ séché (a), calciné (b)

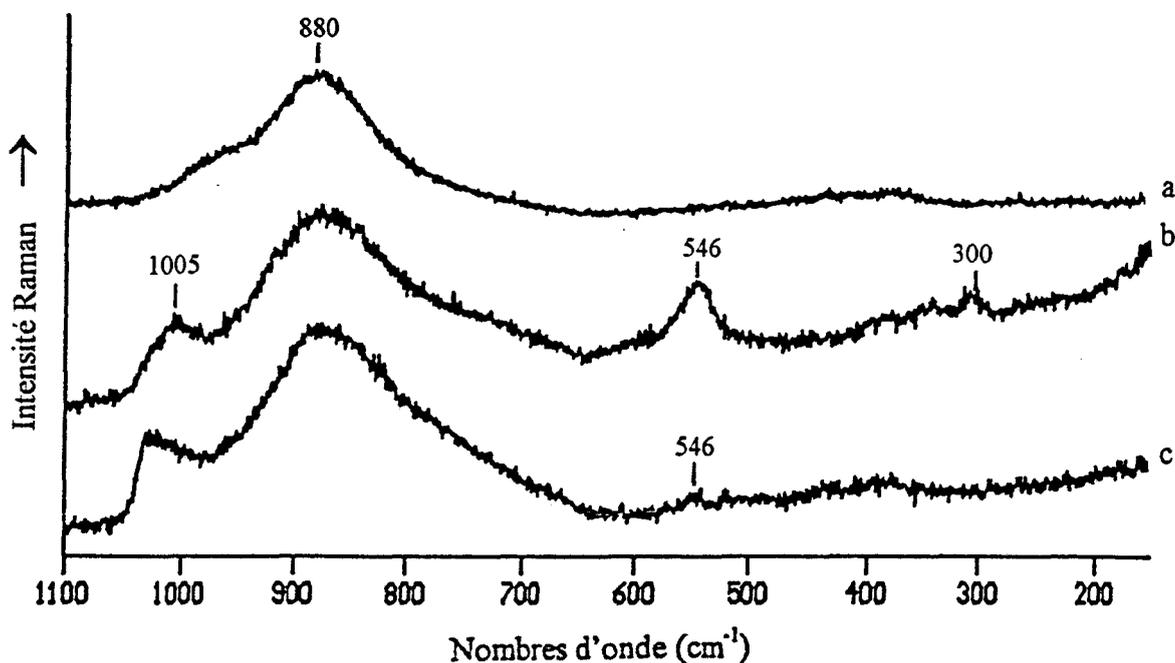


figure III-6 :

Spectres Raman dispersif du catalyseur $\text{CrO}_3(9,2\%)/\text{AlF}_3$ séché, $P=2 \text{ mW}$ (a), $P=6 \text{ mW}$ (b), calciné, $P=2 \text{ mW}$ (c)

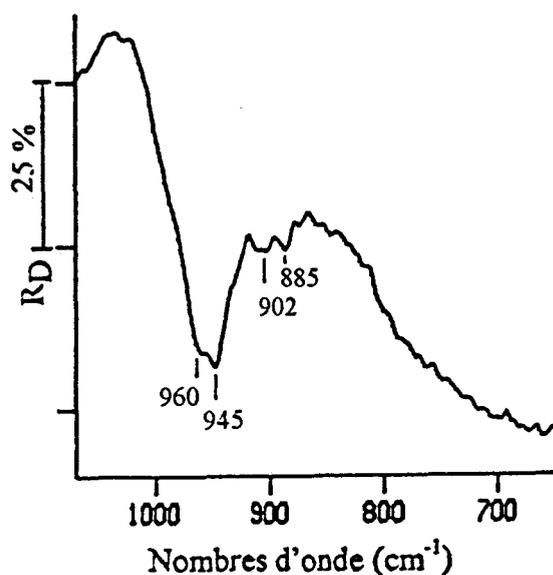


figure III-7 :

Spectre infrarouge du catalyseur $\text{CrO}_3(9,2\%)/\text{AlF}_3$ séché

Le tableau III-4 résume les informations tirées des spectres Raman. Par le biais de la bande centrée sur 880 cm^{-1} , il révèle une ressemblance entre le spectre Raman dispersif du catalyseur séché enregistré avec une puissance de 2 mW et le spectre Raman TF très bruyant du catalyseur calciné. En Raman dispersif, vers 990 cm^{-1} apparaît un épaulement supplémentaire. Il s'intensifie et se déplace à 1005 cm^{-1} par augmentation de la puissance laser qui entraîne également l'apparition de nouvelles raies à $546, 351$ et 300 cm^{-1} .

<i>Raman dispersif séché</i>		<i>Raman TF</i>	
<i>P=2 mW</i>	<i>P=6 mW</i>	<i>séché</i>	<i>calciné</i>
990 (L,f)	1005 (L, M)		
		983 (ep)	
		955 (ep)	
		904 (F)	
880 (TL)	880 (TL)		880 (TL)
	546 (F)		
	351(f)		
	300 (f)		
		367(M)	
		216(M)	

F : forte, M : moyenne, ep : épaulement, f : faible, TL : bande très large, L : large

tableau III-4 :

Comparaison des spectres Raman enregistrés par les techniques interférométrique et dispersive

La coïncidence établie sur la bande à 880 cm^{-1} suggère, même à faible puissance, une évolution de l'échantillon sous le faisceau laser comparable à celle due à une calcination. La raie observée à $990 - 1005\text{ cm}^{-1}$ et son évolution traduisent une déshydratation croissante sous le faisceau et reflètent la formation de liaisons $\text{Cr}=\text{O}$ d'espèces oxydées dites déshydratées [51,57-59].

Le spectre de Cr_2O_3 cristallisé présenté sur la figure III-8 montre une raie forte à 552 cm^{-1} et d'autres d'intensité modérée à $611, 349$ et 299 cm^{-1} caractéristiques de $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ [61]. De plus, plusieurs études de caractérisation ont révélé qu'une calcination à des températures élevées provoque, sur des catalyseurs hautement chargés en chrome, la cristallisation et la réduction des ions Cr^{6+} en Cr^{3+} [56-57,59]. La comparaison du spectre enregistré à 6 mW avec celui de $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ prouve la formation de cette phase cristalline sur le catalyseur et confirme ainsi la réduction des cations Cr^{6+} par effet d'échauffement sous le faisceau laser.

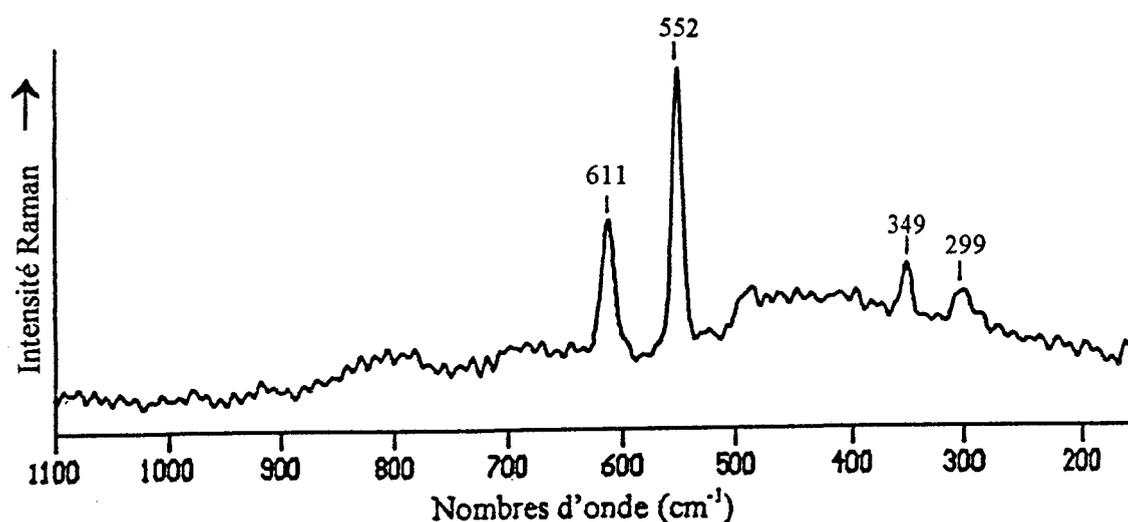


figure III-8 :
Spectre Raman TF du composé Cr_2O_3 cristallisé

Nous avons montré que l'excitation dans le visible affecte l'état d'hydratation du catalyseur et la nature des espèces en surface. L'impossibilité de diminuer la valeur en dessous de 2 mW tout en conservant un signal de diffusion détectable nous contraint à être prudent lors de l'exploitation de spectres Raman dispersif, particulièrement dans le cas de catalyseurs séchés.

Il est préférable d'utiliser, dans la mesure du possible, la spectrométrie Raman proche infrarouge. Mais lorsque cette technique est inexploitable, les résultats obtenus par excitation dans le visible doivent être validés par spectroscopie infrarouge.

II. 4) Nature des espèces oxyde de chromes VI en surface : influence du support et de la charge pondérale en chrome

II. 4. 1) Imprégnation d'oxyde de chrome VI sur alumine et alumine fluorée

Cette étude compare la nature des espèces oxyde de chrome présentes sur les catalyseurs $\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$ à 9,2% ou 5,8% de chrome et $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 9,6% de chrome.

En raison de la sensibilité à une excitation dans le visible, des deux nouveaux catalyseurs séchés (à 5,8% et 9,6%), nous les étudierons également par spectroscopie Raman proche infrarouge. Les spectres Raman et infrarouge analysés sont présentés sur les figures III-5 à III-7, III-9 à III-11. Les bandes observées sont résumées dans le tableau III-5 et attribuées à partir des tableaux de référence III-2 et III-3.



figure III-9 :

Spectres Raman TF du catalyseur $\text{CrO}_3(5,8\%)/\text{AlF}_3$ séché (a), calciné (b)

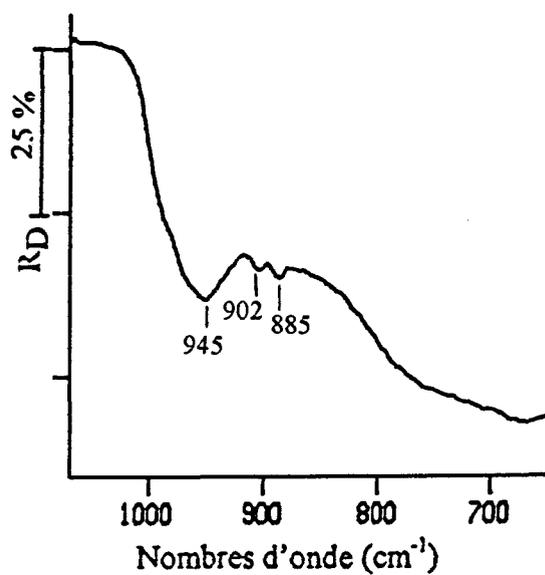


figure III-10 :
Spectre infrarouge du catalyseur $\text{CrO}_3(5,8\%)/\text{AlF}_3$ séché

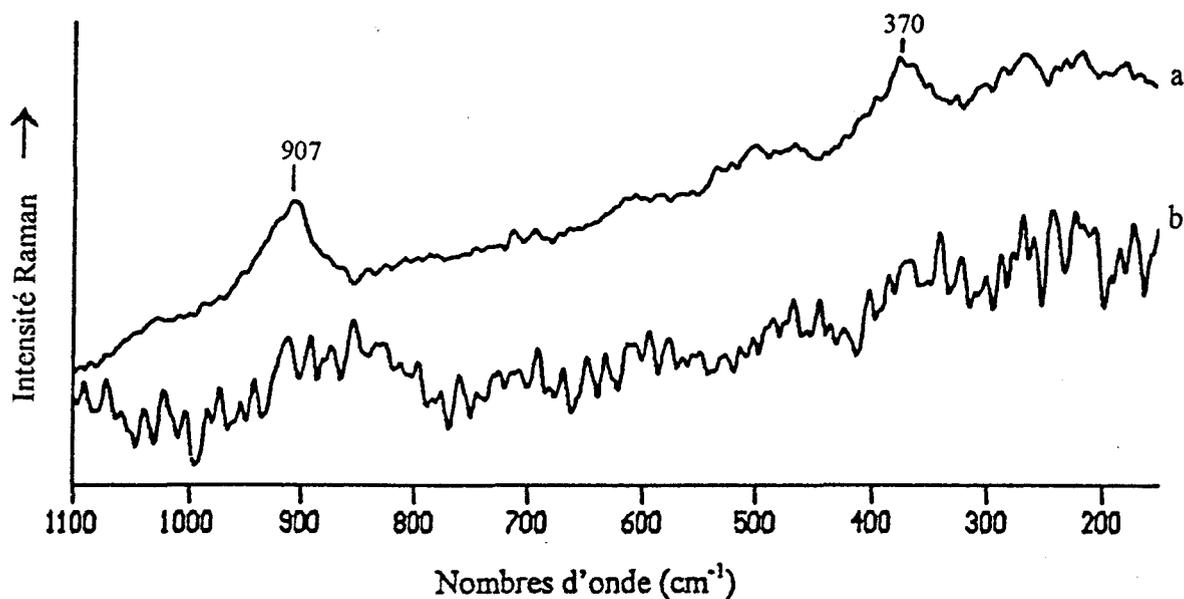


figure III-11 :
Spectres Raman TF du catalyseur $\text{CrO}_3(9,6\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ séché (a), calciné (b)

CrO ₃ (9,2%)/AlF ₃		CrO ₃ (5,8%)/AlF ₃		CrO ₃ (9,6%)/Al ₂ O ₃	Attributions
R	IR	R	IR	R	
	985 (ep)		985(ep)		$\nu_{as}(\text{CrO}_2)$
955(ep)	960(F) 945(F)	955 (ep)	960(ep) 945(F)		$\nu_s(\text{CrO}_2)$
	930(ep)		930(ep)		$\nu_{as}(\text{CrO}_3)$
904(F)	902(f) 885(f)	905(F)	902(f) 885(f)	907(F)	$\nu_s(\text{CrO}_3)$
367(M)		365(M)		370(M)	$\delta(\text{CrO}_3)$
216(M)		214(M)		bruit	$\delta(\text{CrOCr})$

F : forte, *M* : moyenne, *ep* : épaulement, *f*: faible

tableau III-5 :

Attributions des bandes Raman et infrarouge de catalyseurs

Les deux catalyseurs supportés sur l'alumine fluorée sont caractérisés en Raman par trois raies principales vers 905, 365 et 215 cm^{-1} . La dernière, relative aux vibrations d'élongation de liaisons pontées Cr-O-Cr, suggère la présence d'espèces oxyde de chrome VI polymérisées. L'épaulement vers 955 cm^{-1} , légèrement plus intense sur le catalyseur le plus chargé en chrome, associé aux groupements CrO₂ internes au polymère, révèle un degré de polymérisation supérieur à 2. Par comparaison à la figure III-3, les intensités relatives de cet épaulement et de la bande à 905 cm^{-1} favorisent l'attribution à des trichromates plutôt que des tétrachromates. L'absence de raie à 846 cm^{-1} relative à des liaisons O-Cr-O entre deux cations est néanmoins surprenante et suppose que ces espèces ne sont pas uniques mais coexistent avec des dichromates.

Les absorptions observées pour ces deux catalyseurs vers 960, 945 cm^{-1} et l'épaulement vers 985 cm^{-1} confirment l'existence de polychromates de degré supérieur à 2. Les deux bandes à 960 et 945 cm^{-1} , détectées sur le spectre du composé K₂Cr₃O₁₀, attestent de la présence de trichromates. Toutefois, l'absorption à 885 cm^{-1} relative au mode d'élongation de groupements CrO₃ est décalée de 20 cm^{-1} par rapport à la raie caractéristique des trichromates. Elle coïncide avec la fréquence d'élongation des groupements CrO₃ des dichromates et suggère également la présence de structures dimériques. Les rapports d'intensité des bandes de vibration CrO₃ avec celles de CrO₂ en Raman $\frac{I(905)}{I(955)}$, et en infrarouge $\frac{I(885)}{I(945)}$ et $\frac{I(902)}{I(960)}$ plus élevés sur le catalyseur

contenant 5,8% de chrome révèle une proportion de dichromates plus importante sur cet échantillon.

Le spectre Raman du catalyseur supporté sur l'alumine fait apparaître deux raies à 907 et 370 cm^{-1} attribuées aux vibrations de groupements CrO_3 . Aucune bande relative à des liaisons pontées Cr-O-Cr n'est discernable distinctement vers 215 cm^{-1} en raison du bruit important. Néanmoins, la position à 907 cm^{-1} et non à 846 cm^{-1} de la vibration d'élongation CrO_3 élimine l'hypothèse d'espèces monochromates, et l'absence de bande vers 955 cm^{-1} ($\nu_s(\text{CrO}_2)$) prouve que les espèces en surface sont des dichromates. Ces informations ne peuvent être validées par le spectre infrarouge en raison de la forte absorption de l'alumine sous 1000 cm^{-1} .

Cette analyse nous a donc permis d'identifier à la surface des deux catalyseurs $\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$ un mélange de dichromates et de trichromates, alors que sur le catalyseur $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, seuls des dimères sont présents. Ces conclusions justifient la couleur plus claire du catalyseur à base d'alumine. Les fréquences Raman des bandes principales sont proches de celles des espèces en solution aqueuse du tableau III-2 et suggèrent que ces oxydes de chrome sont en faible interaction avec les supports.

II. 4. 2) Influence de la déshydratation (par calcination ou effet laser)

La calcination sous azote à 350°C de ces trois catalyseurs entraîne la disparition des différentes composantes visibles sur les spectres Raman au profit d'une bande large centrée vers 880 cm^{-1} (figures III-5, III-9 et III-11). En spectrométrie dispersive, elle se traduit par l'apparition d'une raie supplémentaire vers 1005 cm^{-1} , également formée par effet laser sur l'échantillon séché (figures III-6 et III-12).

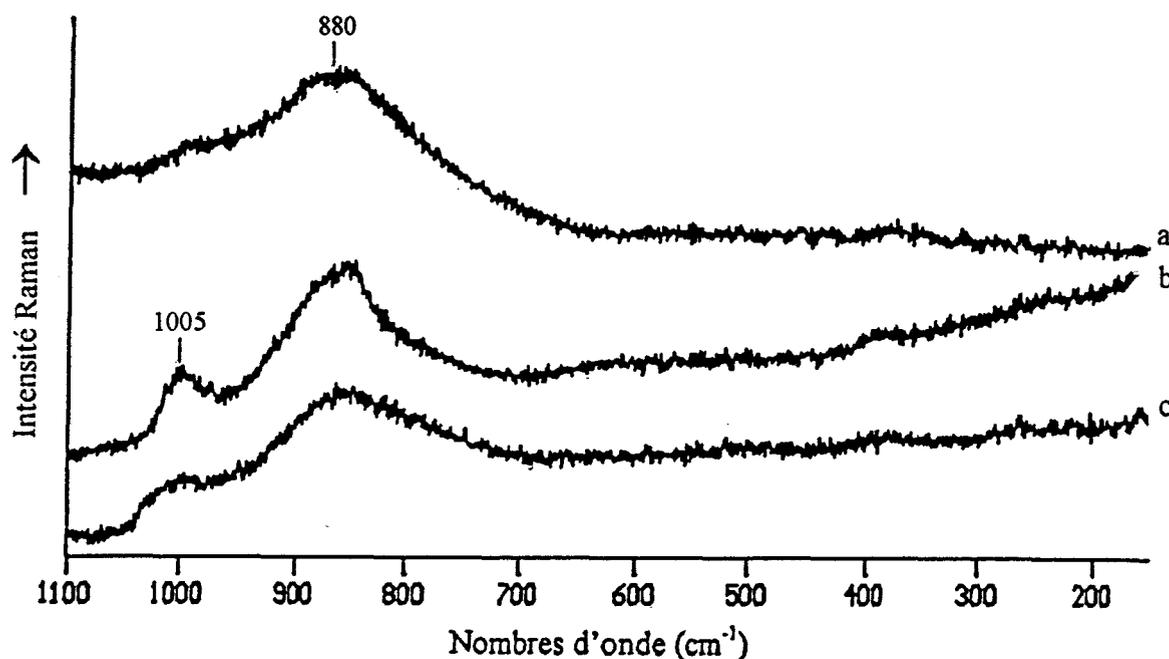


figure III-12 :
Spectres Raman dispersif du catalyseur $\text{CrO}_3(9,6\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$
séché, $P=2$ mW (a), $P=6$ mW (b), calciné $P=2$ mW (c)

Dans le cas particulier du catalyseur $\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$ à 9,2% de chrome, une bande faible est également observée vers 546 cm^{-1} . Par augmentation de la puissance du laser, nous avons vu que cette raie apparaît aussi avec une intensité plus forte sur le catalyseur séché, parallèlement à des bandes plus faibles à 351 et 300 cm^{-1} . Nous ne l'observons pas sur les spectres des deux autres catalyseurs ni par calcination, ni par effet laser (les spectres obtenus par Raman dispersif du catalyseur $\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$ à 5,8% en chrome, comparables à ceux du catalyseur supporté sur l'alumine ne sont pas présentés). Nous supposons que les bandes faibles à 1005 et 546 cm^{-1} ne sont pas détectables après calcination par Raman TF à cause du bruit important sur les spectres.

En infrarouge, les différentes composantes observées dans la région $990 - 880\text{ cm}^{-1}$ sur les catalyseurs $\text{CrO}_3/\text{AlF}_3$ séchés sont éliminées (figure III-13). Il apparaît dans le cas particulier du catalyseur le plus chargé en chrome une bande supplémentaire vers 1023 cm^{-1} , absente sur le catalyseur à base d'alumine.

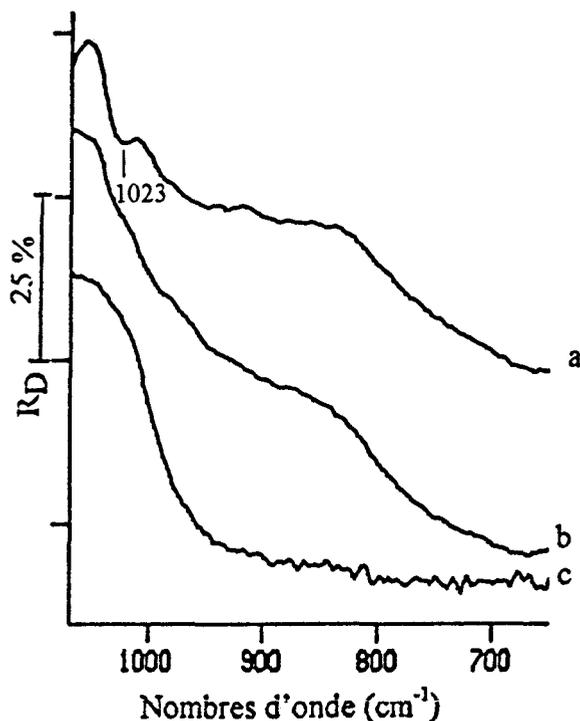


figure III-13 :
Spectres infrarouge de catalyseurs calcinés :
CrO₃(9,2%)/AlF₃ (a), CrO₃(5,8%)/AlF₃ (b), CrO₃(9,6%)/Al₂O₃ (c)

La calcination s'accompagne donc d'importantes modifications spectrales. En particulier, les raies Raman ne coïncident plus avec celles des oxydes de chrome en solution aqueuse.

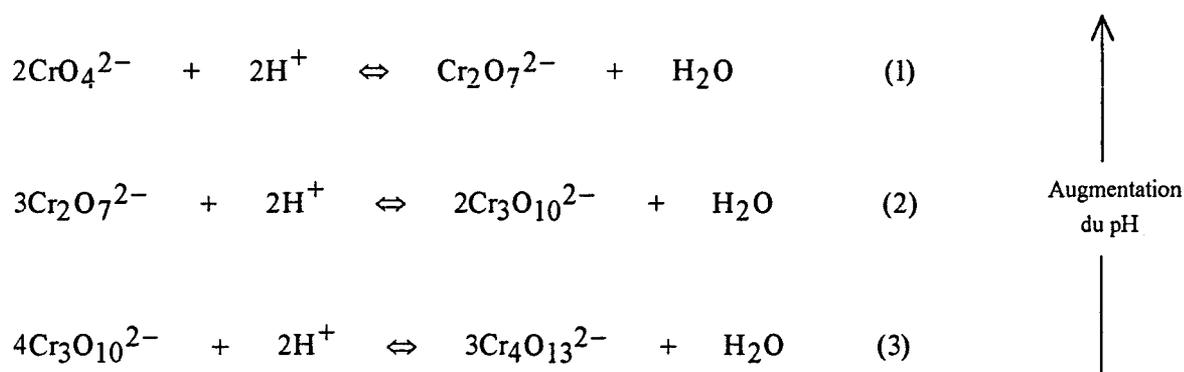
La bande large située vers 880 cm⁻¹ et la raie à 1005 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux modes d'élongation symétrique de liaisons pontées O-Cr-O et de liaisons terminales Cr=O d'espèces polymériques d'oxyde de chrome VI déshydratées [58]. La raie Raman à 546 cm⁻¹, spécifique du catalyseur CrO₃/AlF₃ à 9,2% en chrome, est associée à la formation d'une phase cristalline αCr₂O₃. Une absorption proche de 1023 cm⁻¹ a été détectée sur CrOF₄ (tableau III-3), sur les oxydes de chrome VI supportés et déshydratés [51] ainsi que sur Cr₂O₃ cristallisé [45,47]. Nous corrélons cette bande à la présence de la phase cristalline αCr₂O₃ et l'attribuons à une vibration d'élongation Cr=O.

II. 4. 3) Discussion

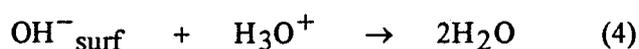
Après séchage à 110°C, les catalyseurs CrO₃/AlF₃ et CrO₃/Al₂O₃ sont fortement hydratés. Les interactions entre les oxydes de chrome et le support sont donc faibles. C'est pourquoi, les structures en surface de ces oxydes et leurs fréquences de vibration sont similaires à celles observées en général en solution aqueuse.

Les solutions utilisées pour la préparation des trois catalyseurs sont très acides et sont constituées de trichromates. Pourtant, la structure moléculaire des espèces imprégnées dépend du type de support.

Les équilibres suivants ont été proposés par Vuurman pour suivre l'évolution des Cr⁶⁺ en milieu aqueux sous des conditions d'acidité variées [51] :



Cet auteur suggère que le support alumine provoque le procédé de neutralisation suivant (4) avec les hydroxyles de surface.



En consommant les ions hydronium (le pH augmente), les équilibres (1), (2), et (3) sont déplacés vers la gauche. Ces déplacements révèlent que le mécanisme d'adsorption est influencé par le pH et la concentration en chrome de la solution ainsi que par le nombre de groupements hydroxyles de surface.

On comprend pourquoi sur l'alumine plus basique possédant une grande densité d'hydroxyles en surface, les espèces observées sont dimériques tandis que sur l'alumine fluorée, pour une même charge en chrome, des trimères sont présents. Cependant, sur les catalyseurs supportés sur l'alumine fluorée, l'identification de dichromates suggère la présence de fonctions hydroxyles à la surface du support et confirme une fluoration incomplète.

L'humidité adsorbée sur les catalyseurs se désorbe par déshydratation induite par le laser ou par calcination ; ce qui conduit à une augmentation importante des interactions des espèces oxyde de chrome avec le support. Pour une teneur de 5,8% de chrome déposé sur l'alumine fluorée et de 9,6% déposé sur l'alumine, cette interaction mène à une stabilisation des espèces oxyde de chrome VI par le support sous forme polymérique.

La fluoration divise par quatre la surface spécifique de l'alumine. Suffisante pour fixer 5,8% de chrome, elle devient trop faible pour 9,2% de chrome. Certaines espèces oxyde de chrome n'interagissent pas directement avec le support, elles sont déstabilisées et cristallisent avec l'élévation de température. La phase cristalline CrO_3 n'étant pas stable à haute température, elle est réduite en phase $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$ [19].

Parallèlement, sur l'alumine fluorée, les groupements hydroxyles de surface, du fait de leur élimination, ne sont plus en nombre suffisant pour fixer l'ensemble des 9,2% de chrome alors qu'ils le sont sur l'alumine.

La fluoration a donc un effet sur la capacité du support à adsorber les oxydes de chrome VI et donc sur leur stabilité à haute température.

Malheureusement, des informations directes sur les interactions oxyde de chrome - support sont inaccessibles à partir de la spectroscopie Raman puisqu'aucune raie ne correspond à des vibrations de liaisons pontées du type Cr-O-Al, attendues en dessous de 700 cm^{-1} . Dans le cas d'autres oxydes métalliques, on constate également l'absence de bandes de vibration métal-oxygène-support [51,57]. Cette remarque pourrait indiquer un caractère polaire de la liaison Cr-O-support. Les vibrations de ces liaisons sont en théorie beaucoup plus intenses en

spectroscopie infrarouge, mais les bandes attendues sous 700 cm^{-1} sont obturées par la forte absorption des supports alumine et alumine fluorée.

II. 5) Influence du nickel sur la structure des oxydes de chrome

II. 5. 1) Le catalyseur Ni/AlF₃

Le spectre Raman du catalyseur séché Ni/AlF₃ à 5,5% de nickel est présenté sur la figure III-14. Il se caractérise par deux raies principales à 264 cm^{-1} et 218 cm^{-1} , et une bande plus faible à 324 cm^{-1} . Après calcination, la raie située à 264 cm^{-1} a disparu alors que les deux autres subsistent. En observation optique, nous n'avons constaté aucune évolution susceptible de traduire une dégradation induite par le laser.

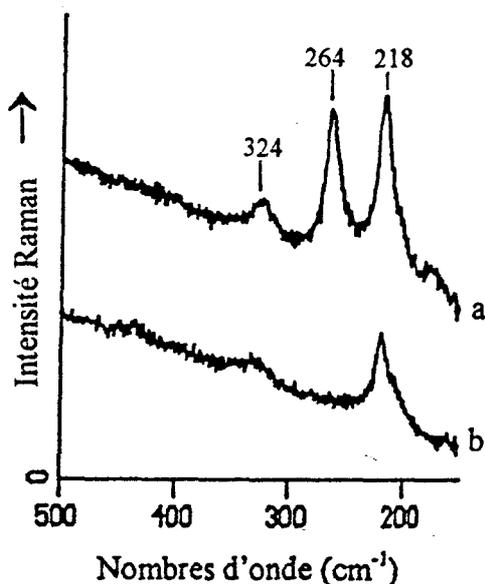


figure III-14 :

Spectres Raman dispersif du catalyseur Ni(5,8%)/AlF₃ séché (a), calciné (b)

Au chapitre II, nous avons souligné que l'échantillon non calciné possède un spectre infrarouge comparable à celui du catalyseur constitué de 7,1% de nickel, c'est-à-dire marqué par un excès de nickel sous la forme NiCl₂.6H₂O sans interaction directe avec le support. Nous ne détectons pas, à partir du spectre Raman, la présence de cet excès.

Les raies de diffusion observées sur le catalyseur séché et calciné ne coïncident pas non plus avec l'existence des composés NiO, Ni(OH)₂ ou NiAl₂O₄.

II. 5. 2) Les catalyseurs Ni-CrO₃/AlF₃

II. 5. 2. 1) *Imprégnation*

Les spectres Raman TF des deux catalyseurs séchés Ni-CrO₃/AlF₃ (respectivement à 5% et 4,3% de chrome, 4,8% et 8,7% de nickel) possèdent une raie principale vers 905 cm⁻¹ qui ne coïncide pas avec les deux bandes larges observées vers 885 et 830 cm⁻¹ en Raman dispersif (exemple d'un catalyseur sur les figures III-15 et III-16). Ces deux bandes sont à rapprocher des raies détectées pour les catalyseurs calcinés vers 902 (907) cm⁻¹ et 812 (817) cm⁻¹ par les deux techniques Raman. Cette corrélation suggère un début de calcination sous le faisceau laser.

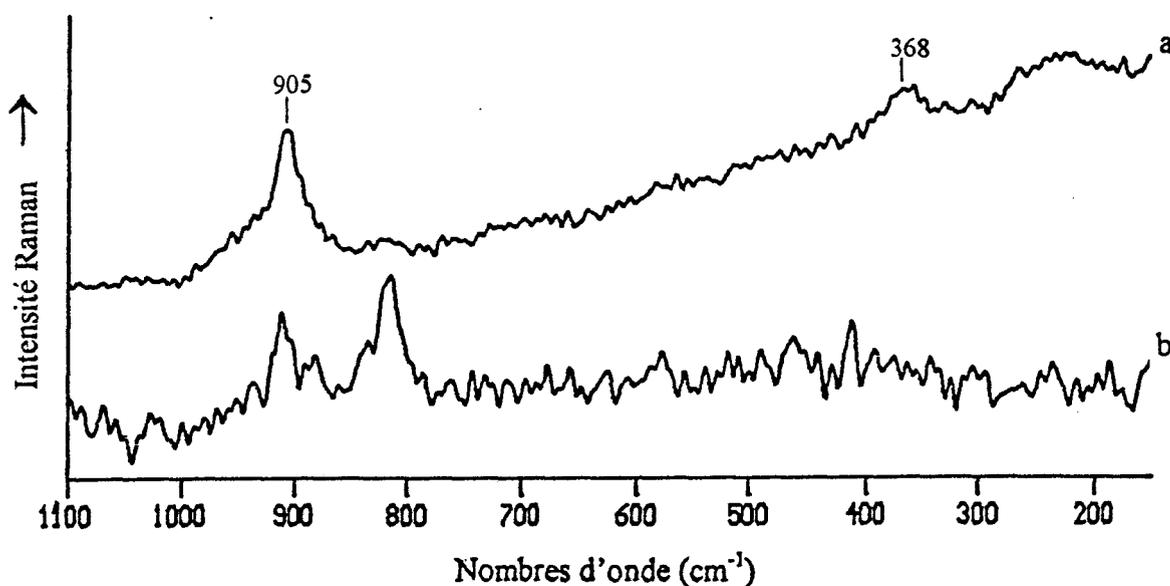


figure III-15 :

Spectres Raman TF du catalyseur Ni(4,8%)-CrO₃(5%)/AlF₃ séché (a), calciné (b)

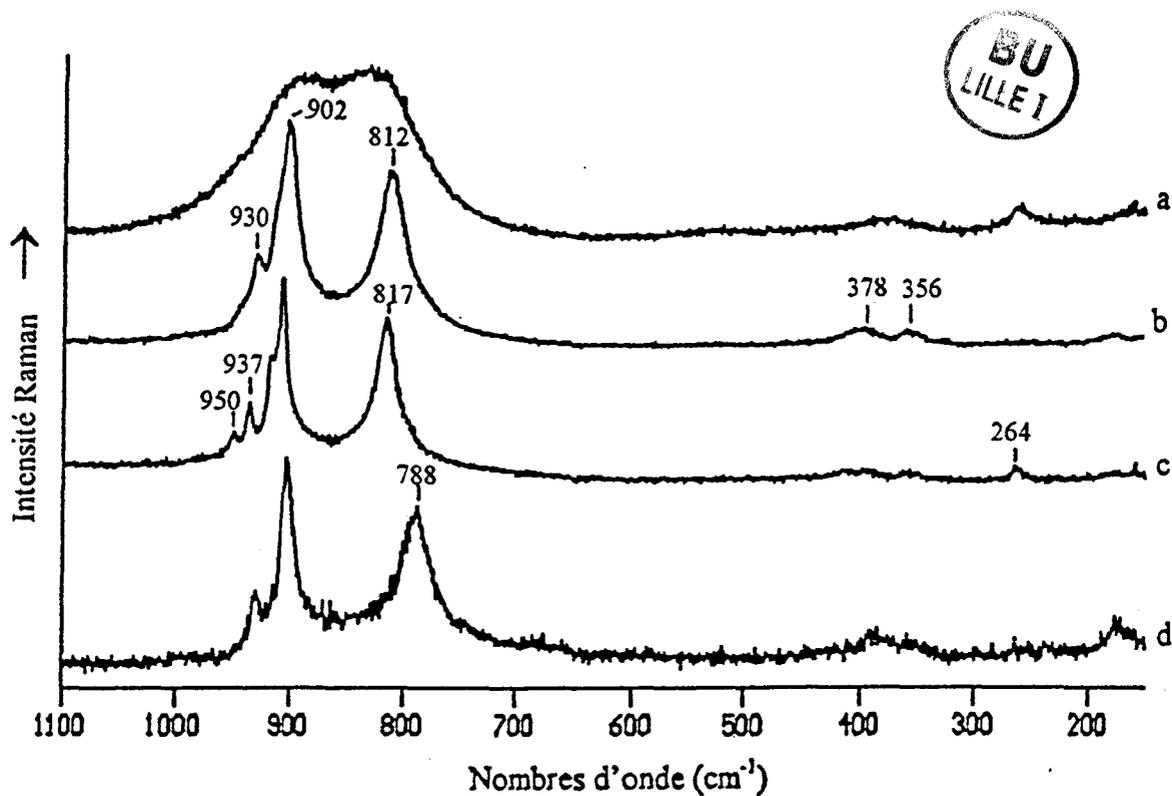


figure III-16 :

Spectres Raman dispersif des catalyseurs Ni(4,8%)-CrO₃/AlF₃ séché (a), calciné (b), Ni(8,7%)-CrO₃/AlF₃ calciné (c), du composé NiCrO₄ (d)

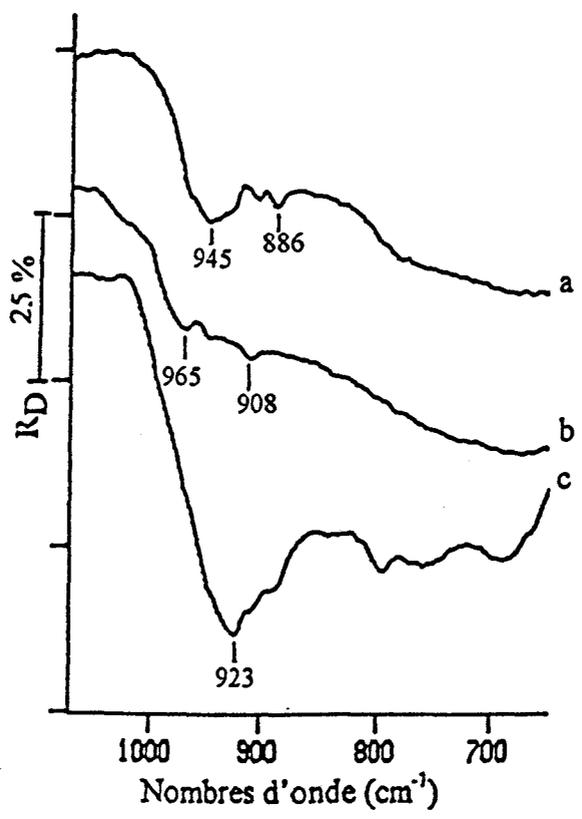


figure III-17 :

Spectres infrarouge du catalyseur Ni(4,8%)-CrO₃/AlF₃ séché (a), calciné (b), du composé NiCrO₄ (c)

Globalement, les bandes Raman et infrarouge de ces catalyseurs séchés (exemple sur les figures III-15 et III-17) sont en fréquence et en intensité comparables à celles observées sur les spectres du catalyseur à 5,8% en chrome exempt de nickel. Elles traduisent donc la présence, dans un environnement très hydraté, d'un mélange de dichromates et de trichromates qui se confirme par la couleur orange des échantillons.

Après séchage à 110°C, il semble donc que le dépôt de 4,8% ou de 8,7% de nickel n'affecte pas la nature des oxydes de chrome en surface. Néanmoins, sur le spectre infrarouge du catalyseur le plus chargé en nickel (8,7%), le rapport d'intensité de la bande à 945 cm⁻¹ ($\nu_s(\text{CrO}_2)$) et de la raie observée à 886 cm⁻¹ ($\nu_s(\text{CrO}_3)$) est légèrement plus élevé et suggère une proportion de trichromates plus importante.

Sur les spectres Raman TF, la raie large et faible entre 300 et 200 cm⁻¹ ne permet pas d'identifier, par comparaison au spectre du catalyseur Ni/AlF₃, une contribution du nickel. Cependant, l'étude par infrarouge de la région 3600 - 3000 cm⁻¹ démontre, même pour l'échantillon à forte teneur en nickel, l'absence d'un excès sous la forme NiCl₂.6H₂O. En présence de chrome, le nickel est donc sous une forme différente, probablement en interaction avec l'environnement.

II. 5. 2. 2) Déshydratation

Après calcination à 350°C des deux catalyseurs Ni-CrO₃/AlF₃, en Raman dispersif, nous observons sur un spectre dont le rapport signal/bruit est convenable deux raies à 902 (907) cm⁻¹ et 812 (817) cm⁻¹ (figure III-16). Elles sont confirmées en Raman TF sur un spectre très bruyant (figure III-15). On peut donc considérer le spectre Raman dispersif comme fiable pour ces catalyseurs calcinés.

Les raies intenses vers $812 - 817 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées par comparaison au tableau III-3, à des vibrations de ponts oxygénés d'oxyde de chrome VI ($\nu_{\text{as}}(\text{CrOCr})$ ou $\nu_{\text{s}}(\text{OCrO})$) de degré de polymérisation supérieur à 2. Pour le catalyseur le moins chargé en nickel, les bandes à 930 , 902 et 356 cm^{-1} sont associées aux vibrations de groupements CrO_3 , l'épaulement à 950 et la bande à 378 cm^{-1} sont relatifs à des groupements CrO_2 et attestent de la présence de trichromates. Pour le catalyseur le plus chargé en nickel, les bandes principales apparaissent à 950 , 937 et 907 cm^{-1} . Les attributions restent les mêmes, cependant la raie à 950 cm^{-1} plus intense et les positions de ces trois bandes s'accordent davantage avec la structure $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ qu'avec $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ (tableau III-3).

En infrarouge, les bandes relatives à ces deux catalyseurs sont identiques en fréquence et en intensité (figure III-17). Elles apparaissent vers 965 , 947 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{CrO}_2)$) et 908 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{CrO}_3)$) et traduisent la présence de trichromates. Peu intenses, elles ne permettent pas de confirmer des différences de polymérisation.

Les décalages peu importants en fréquence par rapport aux sels de chrome VI (tableau III-3), inférieurs à 7 cm^{-1} en Raman et à 8 cm^{-1} en infrarouge, suggèrent des interactions relativement faibles de ces oxydes de chrome avec l'environnement.

Les raies Raman caractéristiques du catalyseur Ni/AlF_3 calciné (324 et 218 cm^{-1}) ne sont pas observées sur les spectres de ces échantillons bimétalliques. L'influence du chrome sur le nickel persiste donc après calcination. Une bande apparaît néanmoins à 264 cm^{-1} sur le catalyseur à plus forte teneur en nickel. Elle coïncide avec une des raies détectées sur le spectre du catalyseur Ni/AlF_3 avant calcination et peut suggérer une stabilisation à 350°C par le chrome de l'espèce nickel responsable de cette raie.

II. 5. 3) Discussion

L'étude des catalyseurs Ni-CrO₃/AlF₃ et de CrO₃/Ni/AlF₃ démontre qu'ils ont, après calcination, une évolution comparable, qui s'oppose totalement à celle du catalyseur CrO₃/AlF₃ à teneur en chrome voisine (5,8%). Contrairement à la forte interaction du chrome avec le support sur le catalyseur CrO₃/AlF₃, les bandes bien résolues observées en présence de nickel reflètent des chaînes d'oxyde de chrome relativement libres en faible interaction avec l'alumine fluorée.

On peut supposer que, par effet stérique, le nickel limite le nombre potentiel de sites de fixation (hydroxyles) des polychromates sur le support, au même titre que la fluoration diminue le nombre d'interactions avec l'alumine fluorée. Les chaînes d'oxyde de chrome conservent ainsi une certaine liberté, et il est concevable qu'à une teneur plus élevée en nickel corresponde un degré de polymérisation supérieur.

Après calcination, nous avons également démontré une influence du chrome sur le nickel (pour 4,8% comme pour 8,7%), l'hypothèse qu'un contact intime existe entre les ions Ni²⁺ et Cr⁶⁺ n'est pas exclue. On peut également supposer une atténuation de l'interaction chrome - support, via la formation d'interactions nickel - chrome bien que cette hypothèse ne puisse être vérifiée par la formation de NiCrO₄. En effet, la raie Raman caractéristique de ce composé à 788 cm⁻¹ (figure III-17) et l'absorption principale à 923 cm⁻¹ (figure III-18) ne coïncident pas avec les fréquences relatives aux catalyseurs bimétalliques.

II. 6) Bilan

Le tableau III-6 résume les informations structurales obtenues à partir de l'étude vibrationnelle des composés modèles à base d'oxyde de chrome VI.

<i>Catalyseurs→ Traitements</i> ↓	CrO ₃ (9,2%)/AlF ₃	CrO ₃ (9,6%)/Al ₂ O ₃	CrO ₃ (5,8%)/AlF ₃	Ni-CrO ₃ /AlF ₃ CrO ₃ /Ni/AlF ₃
<i>séché</i>	Plusieurs composantes R : 980-900 cm ⁻¹ , 400-300 cm ⁻¹ , 300-200 cm ⁻¹ IR : 990-880 cm ⁻¹ ↓ - Polychromates dans un environnement hydraté - Faible interaction avec le support			
<i>calciné</i>	R : Bande large centrée sur 880 cm ⁻¹ IR : Bande large 980 - 880 cm ⁻¹ ↓ Polychromates en forte interaction avec le support + R : 546, (351, 300) cm ⁻¹ IR : 1023 cm ⁻¹ ↓ αCr ₂ O ₃		Plusieurs composantes R : 980-800 cm ⁻¹ , 400-300 cm ⁻¹ , 300-200 cm ⁻¹ IR : 980-880 cm ⁻¹ ↓ Polychromates en faible interaction avec le support pas de cristallisation	

tableau III-6 :

Bilan des résultats obtenus par spectroscopies Raman et infrarouge sur les catalyseurs à base d'oxyde de chrome VI

III. EXTENSION AUX CATALYSEURS A BASE D'OXYDE DE CHROME REDUIT

Nous avons vu que l'étude par spectroscopie Raman du catalyseur bimétallique Ni-Cr/AlF₃ à base de chrome réduit n'est envisageable que via une oxydation réalisée par calcination sous air. Parallèlement à la démarche suivie précédemment, nous nous sommes donc intéressés d'abord au catalyseur Cr/AlF₃ en vue de déterminer ultérieurement l'influence du nickel.

III. 1) Le catalyseur Cr/AlF₃

Le spectre Raman TF, sur lequel nous observons une bande centrée vers 860 cm⁻¹ (figure III-18), ne coïncide pas avec le spectre obtenu par la technique dispersive. Sur celui-ci apparaît une raie à 550 cm⁻¹, relative à une phase α Cr₂O₃ traduisant une influence du faisceau laser.

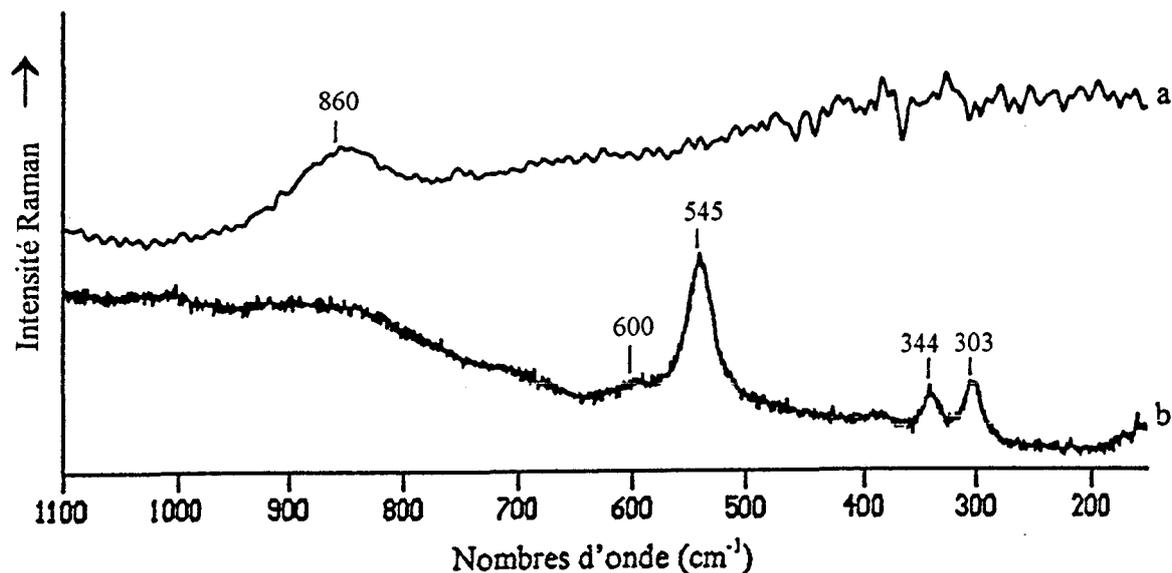


figure III-18 :

Spectres Raman du catalyseur Cr/AlF₃ : séché (Raman TF) (a),
calciné sous air (Raman dispersif) (b)

Par référence au tableau III-2, la raie à 860 cm⁻¹ est attribuée au mode $\nu_1(A_1)$ d'ions monochromates dans un environnement hydraté. La détection d'ions Cr⁶⁺ est dans la logique d'une réduction incomplète déjà mentionnée au chapitre II.

Après calcination sous air selon la procédure décrite précédemment à 350°C, le spectre Raman TF n'est pas exploitable. En spectrométrie dispersive (figure III-18), l'échantillon calciné observé à la caméra n'évolue pas sous le faisceau. Son spectre est caractérisé par des raies très prononcées à 545, 344, 303 cm⁻¹ et une raie plus faible à 600 cm⁻¹. Une bande large centrée sur 880 cm⁻¹ et une raie peu intense à 1005 cm⁻¹ apparaissent également.

Sur le spectre infrarouge (figure III-19), une bande faible est présente à 1026 cm^{-1} .

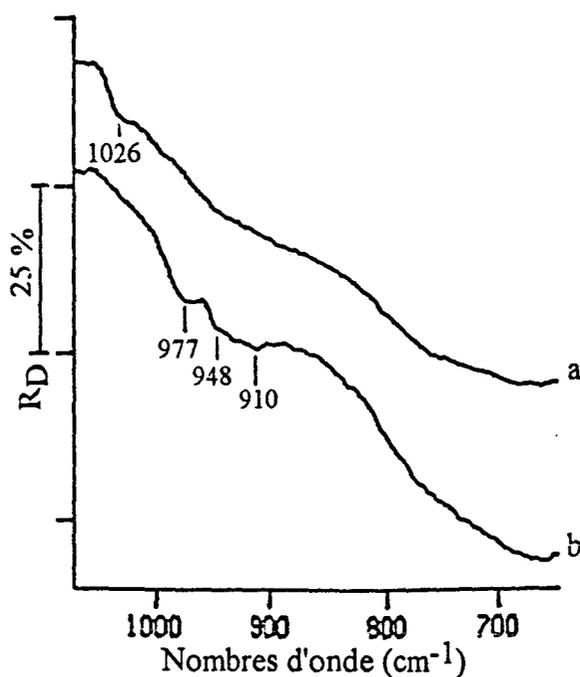


figure III-19 :

Spectres infrarouge de catalyseurs calcinés sous air : Cr/AlF₃ (a), Ni-Cr/AlF₃ (b)

Les raies à 880 et 1005 cm^{-1} respectivement attribuées à des vibrations de ponts O-Cr-O et de liaisons Cr=O révèlent la présence de polymères d'oxyde de chrome VI en forte interaction avec le support. Les autres bandes Raman plus fortes ainsi que l'absorption à 1026 cm^{-1} sont associées à la formation d'une phase cristalline $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$. Cette phase suggère, par comparaison au catalyseur CrO₃/AlF₃ à 9,2% de chrome, la présence de chrome n'interagissant pas avec le support.

Aucune bande large relative à la présence d'une phase Cr₂O₃ amorphe n'est observée pour ce catalyseur [47].

III. 2) Rôle du nickel sur l'oxydation du catalyseur Ni-Cr/AlF₃

Par souci de clarté, les spectres de cet échantillon sont à nouveau présentés sur les figures III-19 et III-20.

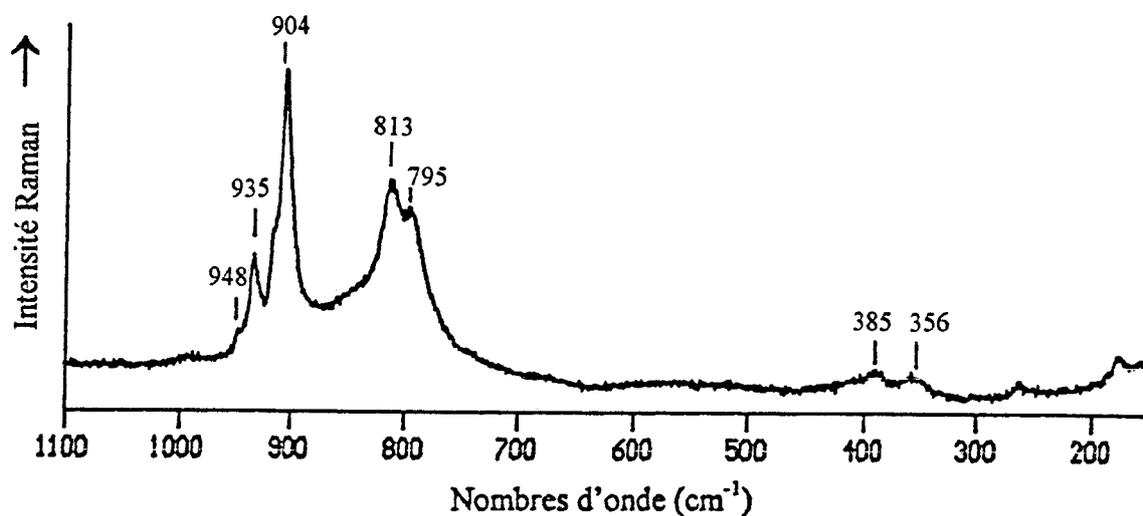


figure III-20 :

Spectre Raman dispersif du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ calciné sous air

La calcination sous air se traduit, en infrarouge et en Raman, par l'apparition de différentes composantes dans les régions respectives 990 - 880 cm⁻¹ et 980 - 800 cm⁻¹. Les bandes sont bien résolues en Raman, pas en infrarouge. Leurs attributions sont faites dans le tableau III-7.

R	IR	Attributions
	977	$\nu_{as}(\text{CrO}_2)$
948	948	$\nu_s(\text{CrO}_2)$
935	930	$\nu_{as}(\text{CrO}_3)$
904	910	$\nu_s(\text{CrO}_3)$
813		$\nu_{as}(\text{CrOCr})/\nu_s(\text{OCrO})$
385		$\delta(\text{CrO}_2)$
356		$\delta(\text{CrO}_3)$

tableau III-7 :

Attributions des bandes Raman et infrarouge du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ calciné sous air

Par référence au bilan établi dans le tableau III-6, ces bandes traduisent l'existence de polychromates relativement libres, en faible interaction avec le support. Néanmoins, une bande supplémentaire, observée sur le spectre Raman à 795 cm^{-1} , ne coïncide avec aucune raie des composés de référence du tableau III-3. En revanche, elle concorde avec la raie caractéristique du composé NiCrO_4 (figure III-16) dont la présence est, par conséquent, envisageable.

Par défaut d'informations tant en nombre de bandes qu'en intensité, l'enregistrement du spectre Raman de NiCr_2O_4 n'a pas permis de démontrer l'existence d'une structure du type chromite de nickel sur l'échantillon étudié, dans l'hypothèse de chrome réduit subsistant après calcination. Le spectre infrarouge ne permet pas davantage de conclure pour les raisons évoquées au chapitre II.

Nous n'observons pas les deux raies Raman relatives au catalyseur Ni/AlF_3 calciné. Mais par comparaison au catalyseur $\text{Ni-CrO}_3/\text{AlF}_3$ à 8,7% de nickel, une bande faible à 264 cm^{-1} suggère la présence d'une espèce nickel stabilisée par le chrome.

III. 3) Extension des résultats à l'état activé

Le spectre infrarouge du catalyseur $\text{Ni-Cr}/\text{AlF}_3$ activé sous HF et calciné à 350°C sous air présente des absorptions à 966, 947, 930, 906 et 887 cm^{-1} . Elles sont associées à des vibrations d'oxyde de chrome VI, respectivement $\nu_s(\text{CrO}_2)$ pour les deux premières, $\nu_{as}(\text{CrO}_3)$ pour la bande à 930 cm^{-1} et $\nu_s(\text{CrO}_3)$ pour les deux dernières, qui prouvent une oxydation du chrome. Elles démontrent surtout la présence de polymères en faible interaction avec le support.

IV. Conclusion

L'évolution, après calcination sous air, d'un catalyseur à base de chrome réduit (6-7%) varie totalement selon la présence ou l'absence de nickel.

Avec nickel, le traitement imposé se limite à une oxydation des ions Cr^{3+} et à une stabilisation sous la forme de polymères libres d'oxyde de chrome VI en interaction faible avec l'alumine fluorée. Sans nickel, les ions oxydés sans interaction directe avec le support cristallisent en phase CrO_3 et ce composé instable est réduit en $\alpha\text{Cr}_2\text{O}_3$.

La corrélation établie entre la présence de nickel et la formation de polychromates en faible interaction avec le support est confirmée et étendue à l'état activé. Le nickel contribue à affaiblir l'interaction chrome - support par encombrement stérique, mais aussi par interaction avec le chrome. La double interaction des oxydes de chrome VI avec le support et le nickel justifierait, en effet, leur stabilisation à haute température.

Globalement, l'étude d'oxydes de chrome VI supportés a permis de souligner les limites et la complémentarité des deux techniques Raman (tableau III-8).

<i>Catalyseurs</i>	<i>Raman TF</i>	<i>Raman dispersif</i>
séchés	exploitable	effet laser
calcinés	fond perturbateur (spectres de mauvaise qualité, parfois inexploitable)	effet laser sur certains catalyseurs, pas en présence de nickel

tableau III-8 :

Possibilités et limites de la spectrométrie Raman

En définitive, l'étude par spectroscopies Raman et infrarouge d'oxyde de chrome VI supporté démontre une influence de la concentration en chrome, du type de support, de la déshydratation et de la présence de nickel sur la nature des espèces en surface et sur l'interaction du chrome avec le support. Ces informations relatives aux oxydes de chrome VI confirment et complètent les observations faites par infrarouge au chapitre II limitées au support sous l'effet de son environnement.

CHAPITRE IV

*Approche expérimentale et
théorique de la réactivité*

Ce chapitre propose une approche de la réactivité du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ et de son support.

Il s'articule autour de deux parties :

- La première, expérimentale, consiste à adsorber du dioxyde de carbone sur le catalyseur. Elle s'inscrit dans une étude de faisabilité de deux méthodes d'échantillonnage pour sonder les propriétés de surface du catalyseur par spectroscopie infrarouge.
- La seconde, théorique, étudie la réactivité des hydroxyles de l'alumine vis-à-vis du fluor par calculs de mécanique quantique sur des clusters modèles. Les vibrations calculées de ces sites nous aideront dans l'interprétation des spectres expérimentaux de l'alumine et de l'alumine fluorée.

I. ADSORPTION DU CO₂ SUR LE CATALYSEUR Ni-Cr/AlF₃

La technique infrarouge d'analyse *in situ* se prête tout à fait à l'adsorption de molécules en vue de sonder les propriétés chimiques de surface des catalyseurs.

I. 1) Choix du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est largement utilisé comme molécule sonde en chimie de surface. Son adsorption a été étudiée par spectroscopie infrarouge sur différents oxydes [82], en particulier sur l'alumine [43], sur l'oxyde de chrome massif [46,83] et supporté [50] mais aussi sur l'alumine fluorée [16] et, sur des catalyseurs nickel - molybdène supportés sur une alumine faiblement fluorée [55].

L'adsorption du CO₂ à température ambiante est utilisée pour révéler différents sites de surface :

- des centres basiques, c'est-à-dire des groupements hydroxyles et des ions oxydes de surface en coordination insaturée sur lesquels CO₂ produit des types variés de complexes du genre carbonates ;
- des centres acides de Lewis, c'est-à-dire des sites cationiques de surface insaturés sur lesquels CO₂ peut se fixer par coordination en conservant sa structure linéaire.

En outre, CO₂ n'exige pas de précautions draconiennes d'emploi comme le monoxyde de carbone, l'ammoniac ou la pyridine également très souvent utilisés comme sondes.

Compte tenu de la méthode d'échantillonnage choisie pour l'analyse par réflexion diffuse, la quantité de catalyseur présente dans la cellule est extrêmement faible (5 mg). De plus, nous avons vu que l'accessoire de réflexion diffuse est responsable d'une atténuation considérable du signal détecté, encore affaibli par le couplage avec la cellule. Dans l'hypothèse où le catalyseur fixe du CO₂, il n'est donc pas évident, en première approche, que la concentration de l'espèce ainsi formée dépasse le seuil de détection imposé par la technique. Aussi, dans le cas où aucun composé nouveau ne serait identifié sur le spectre, l'absence de réactivité du catalyseur vis-à-vis du CO₂ n'est pas rigoureusement établie.

C'est dans une telle éventualité que nous avons développé en parallèle l'application en transmission. Le dispositif expérimental décrit ci-dessus a donc été mis en oeuvre de façon à être transposable à une cellule d'analyse en transmission.

I. 2. 2) Transmission diffuse

Nous n'appliquerons pas la technique de pastillage qui produit un ensemble compact, mais la méthode d'échantillonnage évitant cet inconvénient : la transmission diffuse.

I. 2. 2. 1) Choix du matériau de la pastille-échantillon

La transmission diffuse s'appuie sur une technique d'analyse mise au point dans le proche infrarouge [84] et adaptée plus tard au moyen infrarouge [85] : la spectroscopie d'extraits secs. Elle consistait, à l'origine, en un séchage d'échantillons liquides, après simple dépôt, sur filtres en fibres de verre. Mais, ces filtres en fibres de verre sont inutilisables dans le moyen infrarouge en raison de leur forte absorption.

Cela nécessite donc le choix d'un autre matériau qui doit posséder les qualités principales suivantes :

- être transparent ou peu absorbant dans le moyen infrarouge ;
- être inerte et insoluble en présence des préparations à analyser.

Dans notre cas particulier, il devra en plus résister aux chocs thermiques imposés par la déshydratation.

Deux matériaux monocristallins nous ont semblé intéressants : le silicium et le sélénure de zinc dont les spectres de transmission par rapport à l'air sont présentés sur la figure IV-2.

La transparence de ces deux matériaux étant presque identique (respectivement de 75% et de 80%), elle ne peut constituer un critère de choix.

Pour ses propriétés physiques de dureté, de conduction de la chaleur et de résistance aux chocs légèrement plus performantes, nous serions tenter par le silicium. Mais ce matériau possède quelques bandes dans le moyen infrarouge (impuretés principalement oxydes à 1108 cm^{-1} et carbures à 611 cm^{-1}) qui coïncident avec des régions d'absorption du catalyseur Ni-Cr/ AlF_3 . Ces bandes sont difficiles à éliminer sur le spectre de transmission de l'échantillon malgré l'utilisation du silicium en référence.

Nous avons donc préféré le sélénure de zinc. La pastille porte-échantillon employée a les dimensions $15 \times 1\text{ mm}$.

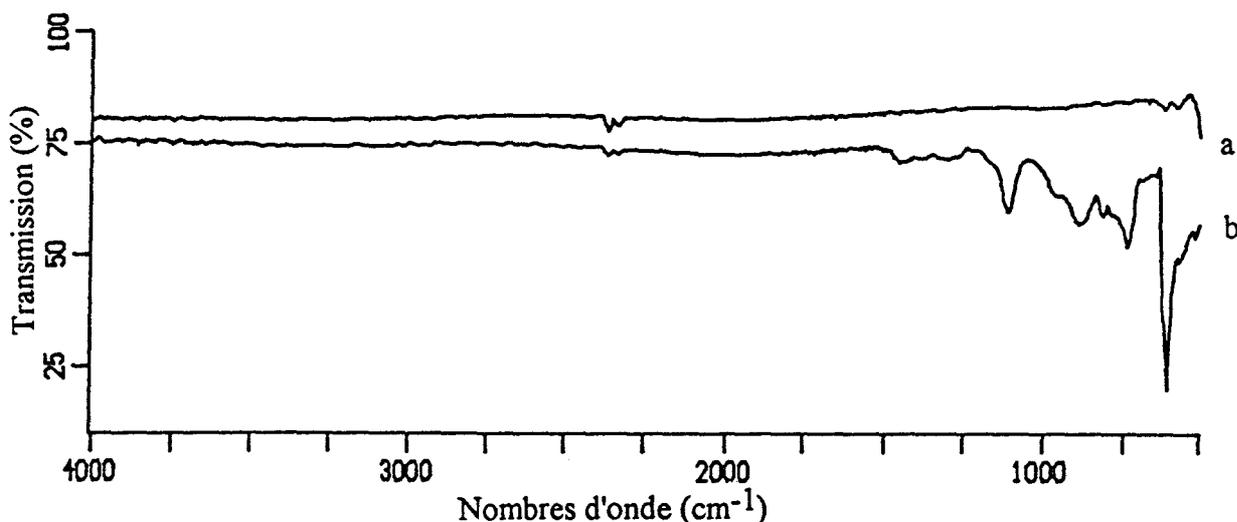


figure IV-2 :
Spectres de transmission d'une pastille de 1 mm d'épaisseur de
sélénure de zinc (a), silicium (b)

I. 2. 2. 2) Description de la cellule d'analyse "in situ"

Afin d'étudier en transmission le catalyseur *in situ* et de mener une étude d'adsorption comparable à celle que nous envisageons en réflexion diffuse, nous avons conçu une cellule en verre schématisée sur la figure IV-3.

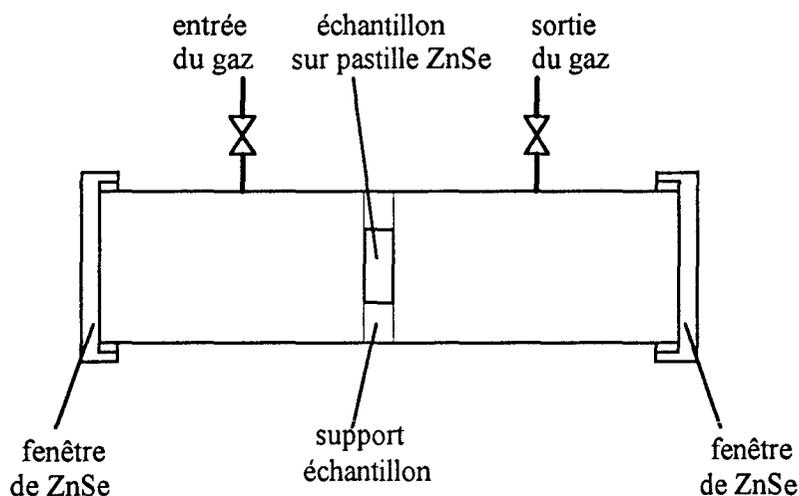


figure IV-3 :
Cellule de transmission

L'épaisseur des fenêtres en ZnSe doit être minimale pour éviter une trop grande atténuation du signal, mais suffisamment importante pour assurer leur solidité. Les dimensions de 30 mm × 2,5 mm constituent un compromis satisfaisant.

Le signal transmis par la cellule dans laquelle est positionnée la pastille de ZnSe qui supportera l'échantillon, représente environ 60 % du faisceau incident. La transmission diffuse bénéficie donc de l'avantage considérable, par rapport à la réflexion diffuse, de travailler avec des signaux relativement intenses.

Des joints en silicone placés au niveau des faces résistent à des températures de l'ordre de 250°C maximum. L'échantillon positionné dans la cellule y est chauffé par flux d'air chaud. Une arrivée d'air comprimé permet de refroidir les fenêtres. La cellule peut être connectée à la rampe décrite précédemment, aux positions A et B selon un procédé identique. Deux robinets assurent l'évacuation sous vide et la circulation de gaz. Son volume intérieur est d'environ 100 cm³.

I. 2. 2. 3) Echantillonnage

L'échantillonnage est réalisé comme suit :

- 50 mg de catalyseur broyé et tamisé (taille des grains $< 100 \mu\text{m}$) sont placés en suspension dans 3 ml d'une solution d'hexane, solvant que nous avons choisi pour son caractère apolaire ;
- 120 μl du mélange sont déposés de façon homogène sur la pastille de ZnSe ;
- un séchage rapide sous lampe chauffante infrarouge permet l'évaporation du solvant.

L'échantillon est donc analysé pur, sans dispersion.

Le spectre de transmission du catalyseur par rapport au ZnSe, présenté sur la figure IV-4 révèle une perte d'intensité au dessus de 2500 cm^{-1} . Celle-ci résulte d'un phénomène de diffusion de la lumière induit aux courtes longueurs d'onde (quelques micromètres) sur les grains de poudre et appelé transmission diffuse [85] (figure IV-5). En tamisant l'échantillon, ce phénomène n'est que partiellement résolu et la zone exploitable reste limitée : de 2500 cm^{-1} à 500 cm^{-1} .

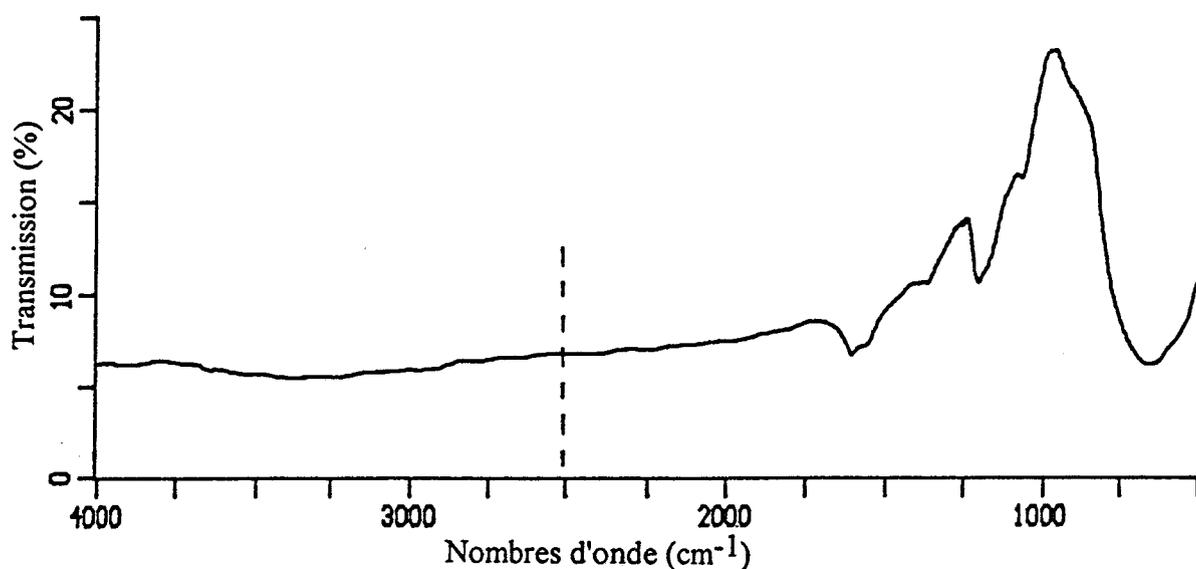


figure IV-4:

Spectre de transmission du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ déposé sur une pastille de ZnSe

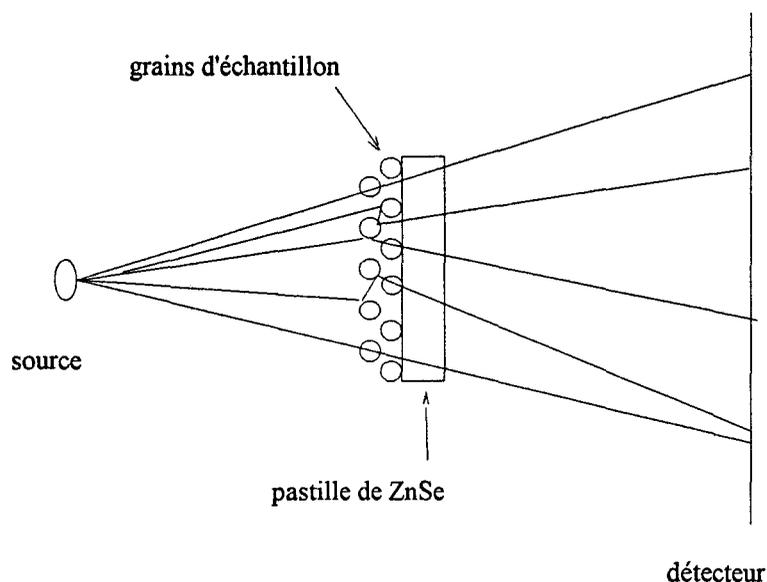


figure IV-5 :
Schéma de principe de la transmission diffuse

I. 2. 3) Protocole d'adsorption du CO₂

Le processus d'adsorption du CO₂ sur le catalyseur Ni-Cr/AlF₃ est appliqué de façon identique en transmission et en réflexion diffuse.

Après traitement thermique sous vide du solide et refroidissement à température ambiante selon le protocole défini au chapitre II, la démarche est la suivante :

- balayage de CO₂ à température ambiante pendant 15 min ;
- isolement de la cellule ;
- maintien de l'échantillon dans un volume constant de gaz pendant 15 minutes à une pression de 1,1 bar ;
- évacuation progressive par pompage à température ambiante pour éliminer le gaz en excès (10⁻² mbar) ;
- prise de spectre ;
- évacuation à différentes températures sous vide pour favoriser la désorption des espèces formées avec prise intermittente de spectres.

Pour l'étude en transmission, le système de chauffage et la conception même de la cellule ne permettent pas d'atteindre des températures aussi élevées qu'en réflexion diffuse. De plus, il n'est malheureusement pas possible de travailler avec une grande précision de température. On peut estimer la température appliquée localement au catalyseur à 300°C.

Les conditions d'enregistrement des spectres en réflexion diffuse sont les mêmes que celles décrites au chapitre II. En transmission, les mesures sont réalisées sur un spectromètre IRTF BRUKER IFS48 (annexe 1). Le nombre d'interférogrammes accumulés est fixé à 200, et la résolution à 4 cm⁻¹.

I. 3) Observations

Le spectre du CO₂ gaz enregistré dans la cellule de réflexion diffuse est présenté sur la figure IV-6. Il se traduit en particulier par une bande intense à 667 cm⁻¹ attribuée aux modes de déformation doublement dégénérés. L'élongation antisymétrique (ν_3) est visible à 2349 cm⁻¹ sous forme d'un doublet avec une structure rovibrationnelle non résolue typique de la phase gaz [68].

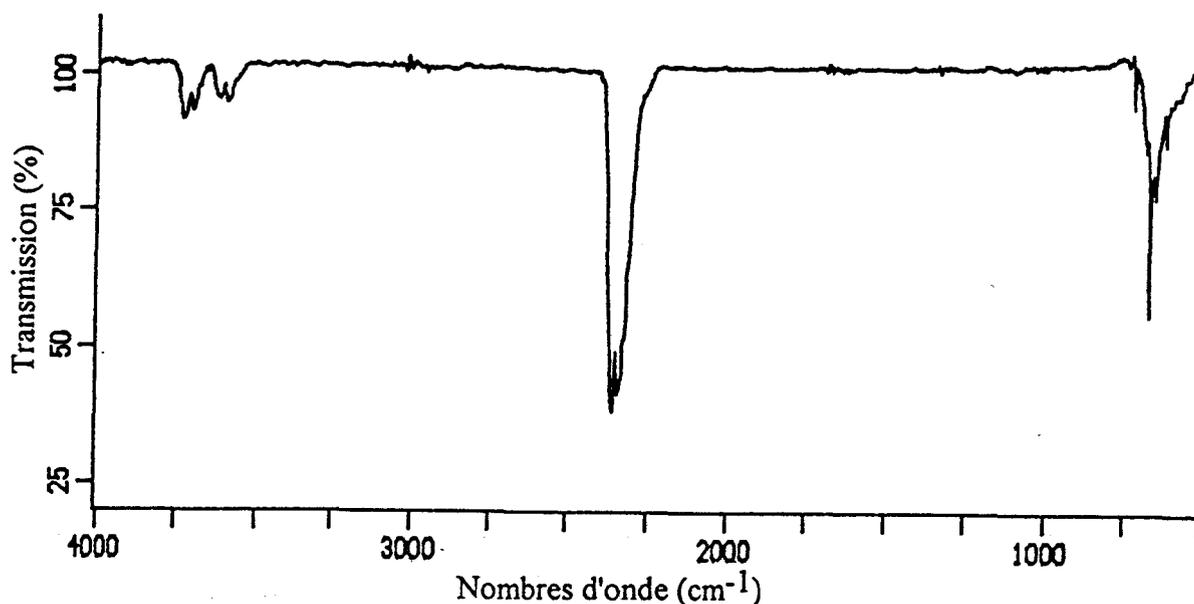


figure IV-6 :
Spectre du CO₂ en phase gaz

I. 3. 1) Réflexion diffuse

Les spectres du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ soumis à l'atmosphère de CO₂ sont présentés sur les figures IV-7 et IV-8.

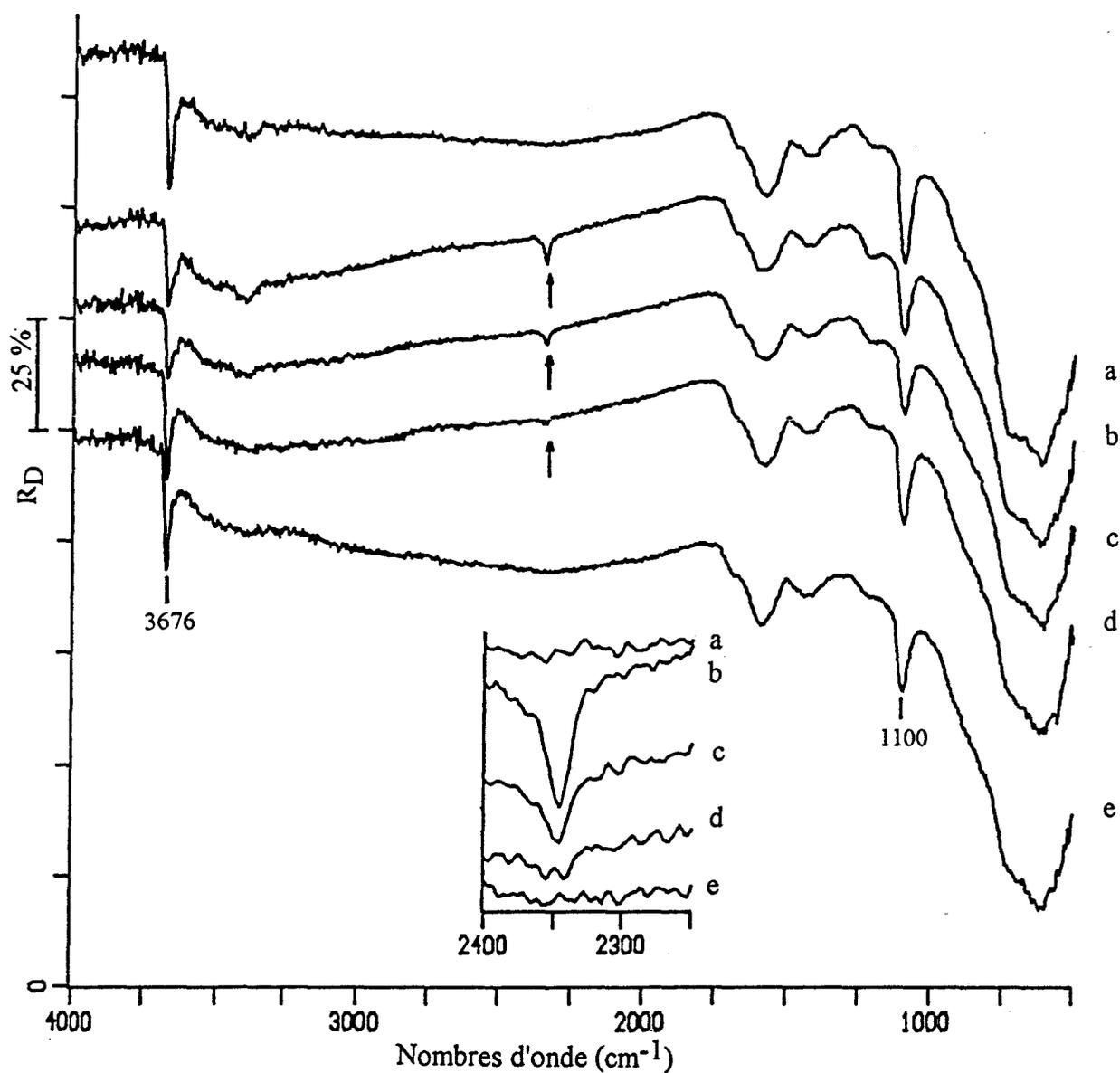


figure IV-7:

Spectres de réflexion diffuse du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ : traité à 350°C (a), puis soumis à une atmosphère de CO₂ et à une évacuation à température ambiante pendant 90 min (b), puis à une évacuation pendant 1 h à 50°C (c), puis à 100°C (d), puis à 150°C (e).

Après évacuation prolongée à température ambiante de l'excès gazeux présent dans la cellule, on observe à 2347 cm^{-1} une nouvelle bande fine et symétrique. Les bandes d'élongation et de déformation OH à 3676 et 1100 cm^{-1} sont légèrement atténuées.

L'absorption à 2347 cm^{-1} diminue en intensité après pompage à 50°C pendant 1 heure, mais elle n'est éliminée complètement qu'entre 100 et 150°C . Parallèlement, les deux raies à 3676 et 1100 cm^{-1} retrouvent leur intensité initiale après évacuation à 100°C .

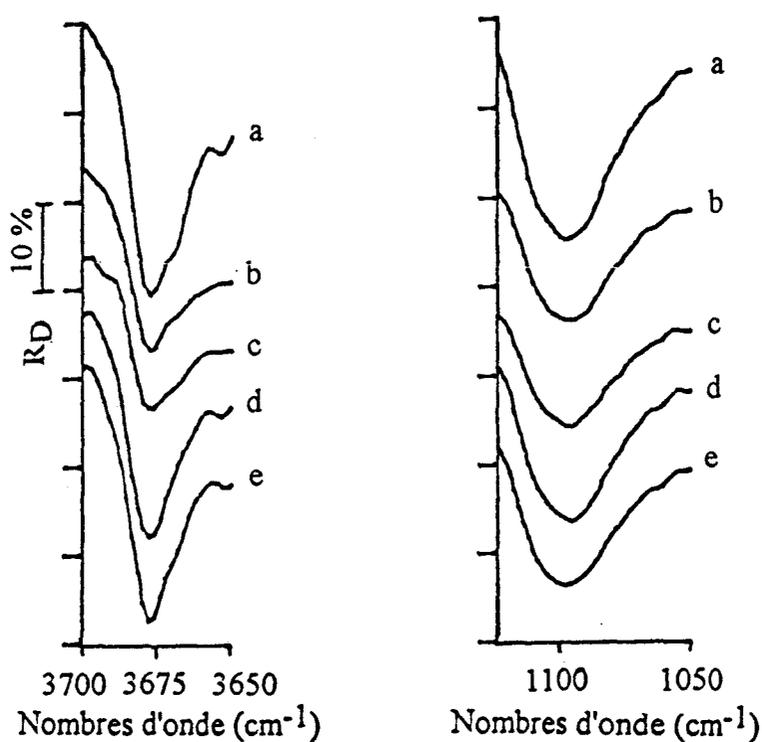


figure IV-8 :
Dilatation des régions d'élongation et de déformation des hydroxyles
des spectres de la figure IV-7

I. 3. 2) Transmission diffuse

Les spectres étudiés sont présentés sur la figure IV-9.

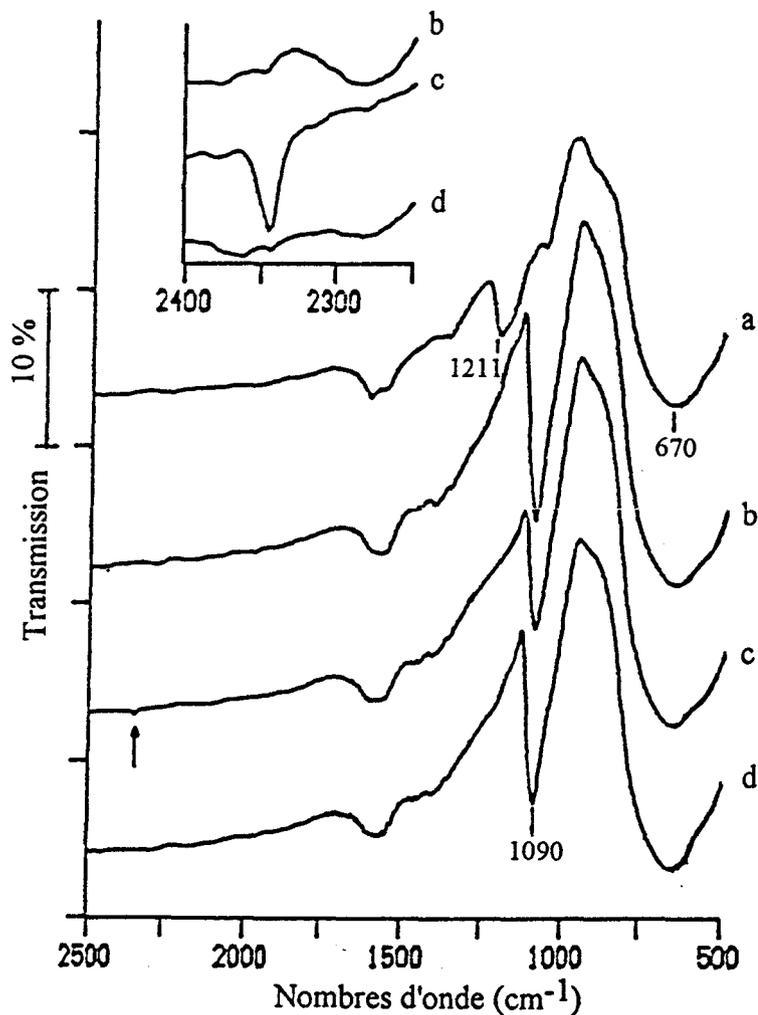


figure IV-9 :

Spectres de transmission du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ : non traité (a), traité à environ 300°C (b), soumis à une atmosphère de CO₂ et évacué à température ambiante pendant 90 min (c), traité à environ 100°C pendant 1 h (d).

L'évolution en fonction de la température dans la région exploitable est en accord avec les constatations faites au chapitre II. On observe en particulier l'élimination de l'eau moléculaire dans la zone de déformation 1640-1610 cm⁻¹ et la disparition de la bande asymétrique à 1211 cm⁻¹ relative à des groupements hydroxyles en faveur de l'apparition d'autres hydroxyles à 1090 cm⁻¹.

La température de traitement très inférieure à 350°C justifie que cette fréquence soit sous 1100 cm⁻¹ et que l'absorption centrée sur 670 cm⁻¹ associée aux liaisons Al-F ne soit pas dédoublée.

L'adsorption du CO₂, après évacuation totale de l'excès gazeux, s'accompagne de la formation d'une bande unique et fine à 2347 cm⁻¹ qui ne peut être supprimée que par traitement thermique à environ 100°C. On constate une atténuation faible de la raie à 1090 cm⁻¹ qui ne reprend son intensité d'origine qu'après pompage à 100°C.

La même opération simulée sur le catalyseur Ni-Cr/AlF₃ non préalablement déshydraté ne laisse pas de bande à 2347 cm⁻¹ après évacuation du CO₂ gazeux en quelques secondes.

I. 4) Discussion

L'absorption nouvellement créée à 2347 cm⁻¹ est très proche de la fréquence de vibration ν_3 du gaz. Cependant, la bande n'est pas comparable au doublet centré sur 2349 cm⁻¹ relatif à la structure rovibrationnelle (figure IV-10). Elle prouve que le CO₂ s'est fixé sur le catalyseur ; ce qui empêche tout mouvement de rotation.

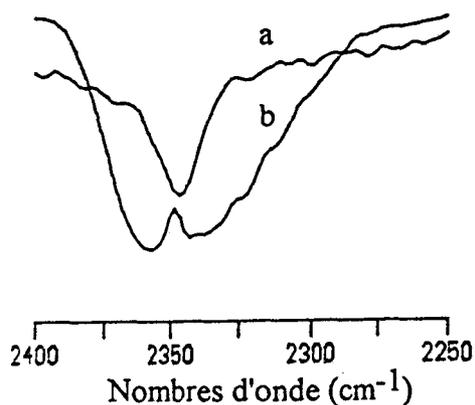


figure IV-10 :
Spectres du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ après adsorption du CO₂ et pompage pendant 90 min (dilaté en intensité) (a), de CO₂ à l'état gaz (b).

Nous avons donc mis en évidence une interaction entre CO₂ et le catalyseur. Elle est faible puisque la bande à 2347 cm⁻¹ est éliminée à basse température (100 - 150°C) et, puisque sa fréquence n'est pas affectée de façon significative par rapport au gaz. Cette dernière observation établit également que CO₂ se fixe en préservant sa forme linéaire.

L'adsorption du CO₂ sur des centres Al³⁺ [16,43], Cr³⁺ [46,83] et Cr⁶⁺ [83] mène à la formation de bandes dans la région 2360 - 2342 cm⁻¹. Nous pouvons donc envisager l'attribution de la raie à 2347 cm⁻¹ observée sur le catalyseur Ni-Cr/AlF₃ à l'interaction du CO₂ avec des sites cationiques en coordination insaturée. La présence de ces centres à la surface du catalyseur traduirait une acidité de Lewis.

De plus, l'atténuation des bandes à 3675 et 1100 (1090) cm⁻¹ parallèlement à la formation de la raie à 2347 cm⁻¹ suggère une interaction faible OH-CO₂. Cette interaction ne conduit pas à la formation d'hydrogénocarbonates puisque, dans la région 1640 - 1200 cm⁻¹, n'apparaît aucune bande relative aux modes d'élongation OCO et de déformation COH dans HCO₃⁻.

Les deux interprétations sont compatibles avec l'absence de réactivité du catalyseur hydraté et peuvent être envisagées simultanément.

I. 5) Conclusion

Les deux méthodes d'échantillonnage s'accordent sur l'existence d'une interaction faible entre CO₂ et le catalyseur. Elles sont complémentaires : la transmission est intéressante pour valider les informations de la région 2500 - 500 cm⁻¹ et la réflexion diffuse donne accès aux fréquences les plus hautes, notamment aux vibrations d'élongation O-H. Une faisabilité est établie.

Ces techniques devront être appliquées en parallèle au support, aux catalyseurs monométalliques et à la phase d'activation pour identifier la nature exacte des sites actifs et l'évolution des propriétés de surface avec l'environnement.

II. MODELISATION DE LA FLUORATION D'UNE ALUMINE

II. 1) Construction de l'alumine par dynamique moléculaire

Les structures des alumines γ et η sont très voisines et leur différenciation est délicate. Elles possèdent toutes deux un réseau de type spinelle, légèrement déformé, qui comporte des défauts [7-8]. La distorsion est cependant plus prononcée sur la phase γ .

La maille élémentaire est construite à partir de 32 atomes d'oxygène et de 24 sites pour les atomes d'aluminium. Parmi ceux-ci, $21 + 1/3$ sont occupés et $2 + 2/3$ sont vacants. Les atomes d'aluminium de l'alumine γ sont répartis sur des sites tétraédriques (Al_{tet}) et octaédriques (Al_{oct}) de façon aléatoire mais en respectant néanmoins le rapport $Al_{oct} / Al_{tet} = 70 / 30$ [86].

II. 1. 1) Méthodologie

Pour construire un modèle d'alumine, nous avons eu recours à une structure tirée de la banque de données du logiciel "Catalysis" [87] désignée sous le nom "spinel". Elle a pour formule $Mg_9Al_8O_{16}$. La maille élémentaire est formée de 18 ions Mg^{2+} , de 16 ions Al^{3+} et de 32 ions O^{2-} . L'avantage de ce modèle réside dans la localisation respective des cations Mg^{2+} et Al^{3+} . En effet, tous les ions Mg^{2+} se trouvent dans des sites tétraédriques et tous les ions Al^{3+} dans des sites octaédriques. Cette maille possède un excédent de 20 charges positives qui passe à 38 lorsque les ions Mg^{2+} sont transformés en ions Al^{3+} . Puisqu'un nombre entier de cations Al^{3+} ne peut être retiré de la maille élémentaire, nous avons travaillé avec un volume constitué de 12 mailles présentant 152 ions Al^{3+} excédentaires. Ceux-ci sont éliminés de façon aléatoire, en respectant au mieux la répartition entre les sites tétraédriques et octaédriques décrite pour l'alumine γ .

Le modèle possédant la bonne stoechiométrie est donc défini par la formule $Al_{256}O_{384}$. Sur les 256 ions Al^{3+} , 180 sont dans des sites octaédriques. Les paramètres de maille sont ajustés de manière à approcher les valeurs correctes ($a=7,95 \text{ \AA}$).

La structure ainsi obtenue est instable. Elle est par conséquent relaxée en utilisant les techniques de la dynamique moléculaire par le biais du logiciel Fungus [88]. Le protocole imposé consiste en une période d'équilibrage de 10 ps, suivie d'une période de dynamique de 5 ps pour obtenir les spectres de diffraction des rayons X et les fonctions de distribution radiale. Au cours de cette dernière période, la fluctuation de l'énergie totale par rapport à sa valeur moyenne est restée inférieure à 0,02%.

La procédure engagée avec le modèle "spinel" conduit vers une structure spinelle (γ , η , voire δ) qu'il est difficile de prédire. Et de plus, il n'est pas facile de prévoir si cette structure est réaliste. Il est donc indispensable de corréler le résultat à des données expérimentales.

II. 1. 2) Validation du modèle

Quatre critères nous permettent de vérifier la fiabilité du modèle construit :

- le spectre de diffraction des rayons X ;
- les fonctions de distribution radiale ;
- le nombre de coordination des atomes ;
- la composition des faces externes du cristal.

II. 1. 2. 1) Le spectre de diffraction des rayons X

Les tableaux IV-1 et IV-2 résument les données expérimentales de diffraction des rayons X des deux alumines γ et η . Leurs propriétés de diffraction sont très proches. La principale différence dans leur spectre apparaît au niveau des pics attribués aux plans de réflexion 400 et 440 : sur l'alumine γ , ils sont nettement dédoublés tandis que sur l'alumine η , ils ne le sont pas.

Ces tableaux sont comparés au spectre de diffraction des rayons X présenté sur la figure IV-11 et calculé pour la dernière conformation issue de la dynamique.

2θ	I	hkl
19,3	12	111
32,3	25	220
37,49	60	311
39,42	33	222
45,54	65	400
46,38	65	400
60,90	15	333/511
66,38	100	440
67,04	100	440

tableau IV-1 : alumine γ

2θ	I	hkl
19,4	16	111
32,4	33	220
37,52	70	311
39,41	36	222
45,80	70	400
		400
60,94	16	333/511
66,95	100	440
		440

tableau IV-2 : alumine η

Données expérimentales de diffraction des rayons X (radiation K_{α} de Cu) [89]

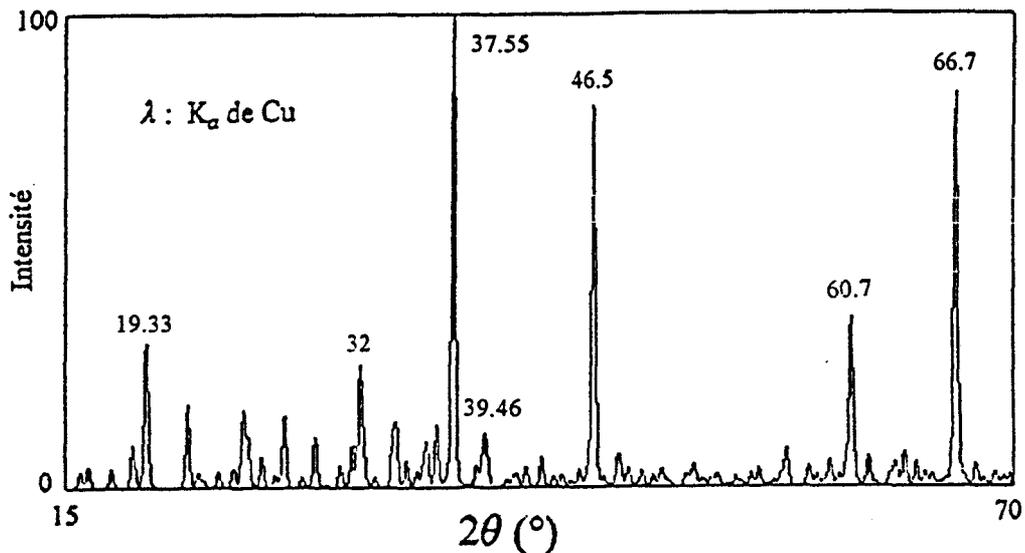


figure IV-11 :

Spectre de diffraction des rayons X du modèle de l'alumine après relaxation et 5 ps de dynamique

Sur le spectre calculé, les raies attribuées aux plans 400 et 440 sont uniques. L'écart maximum entre les valeurs théoriques et expérimentales de l'alumine η est de $0,7^\circ$ pour 2θ . Le modèle se rapproche donc davantage de l'alumine η bien que les intensités relatives ne soient pas toujours respectées par le calcul. Cependant, il est bon de noter que le spectre est un "instantané" : il a été calculé à partir d'une seule structure issue de la dynamique moléculaire. Ainsi, notamment au niveau des intensités, on peut penser que ce spectre soit sensiblement différent de celui qui serait construit par sommation des spectres de diffraction d'une série de conformations archivées au cours de la dynamique.

II. 1. 2. 2) Les fonctions de distribution radiale

La figure IV-12 illustre les moyennes de chacune des fonctions de distribution radiale $g(r_{AlO})$, $g(r_{AlAl})$, $g(r_{OO})$ obtenues sur les 300 dernières femtosecondes de la dynamique. Ces distances sont établies par rapport aux premières, deuxièmes et troisièmes sphères de coordination. Les données expérimentales correspondantes définissent une distinction entre les atomes d'aluminium dans des sites tétraédriques ($Al-O=1,72 \text{ \AA}$) et octaédriques ($Al-O=1,95 \text{ \AA}$). On ne peut l'envisager dans la simulation.

La comparaison de nos données est donc effectuée avec les fonctions calculées par Alvarez pour un modèle d'alumine γ construit par dynamique moléculaire, après relaxation et une période de dynamique de 10 ps (figure IV-13) [90].

On remarque entre les figures IV-12 et IV-13 un léger décalage au niveau des positions des pics : $0,067 \text{ \AA}$ pour Al-O et $0,047 \text{ \AA}$ pour les distances Al-Al et O-O. Toutefois, les deux ensembles sont très semblables.

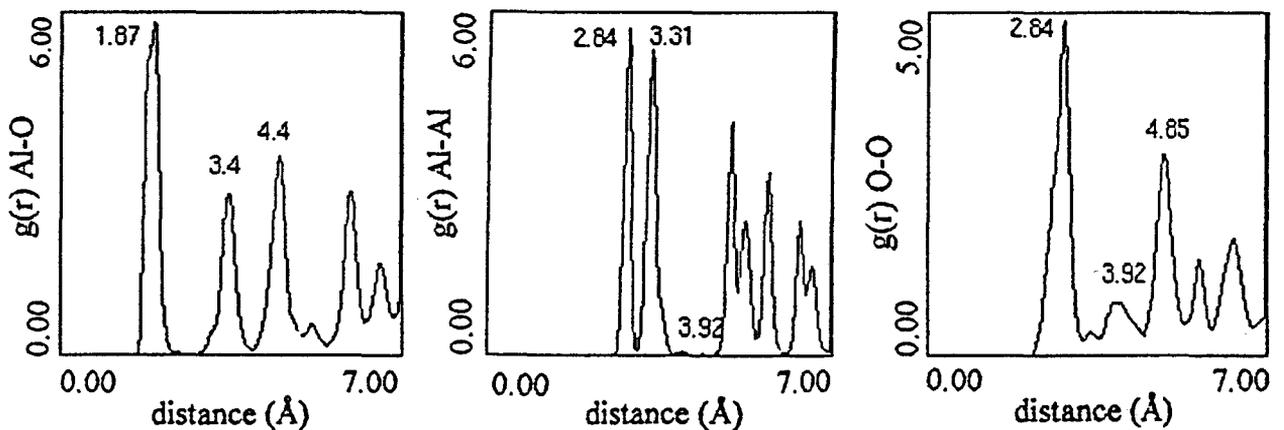


figure IV-12 :

Fonctions de distribution radiale obtenues par moyenne
sur les 300 femtosecondes de la dynamique

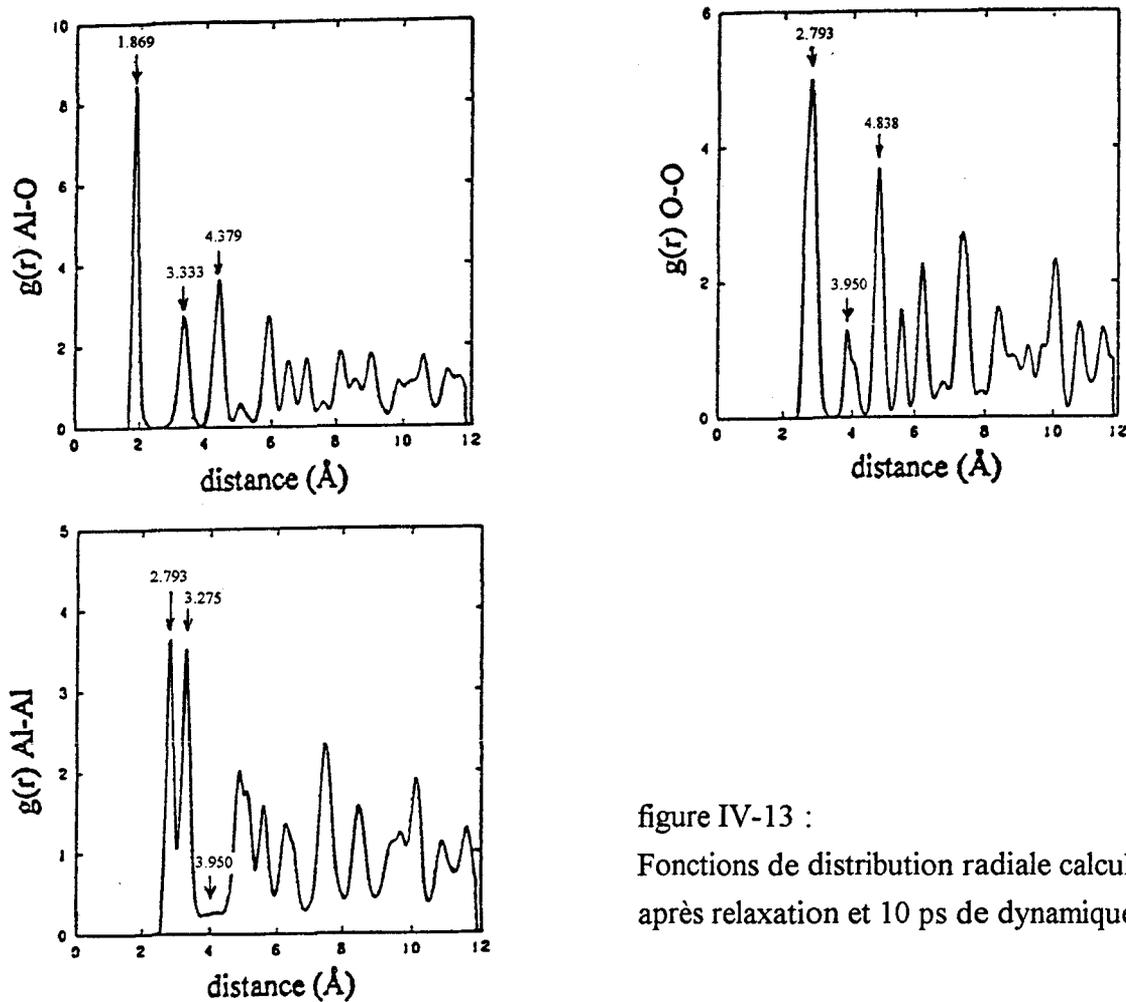


figure IV-13 :
Fonctions de distribution radiale calculées
après relaxation et 10 ps de dynamique [90]

II. 1. 2. 3) Le nombre de coordination des atomes

Le tableau IV-3 résume l'évolution du nombre de coordination des atomes d'oxygène et d'aluminium au terme d'une simulation à 300 K et 1300 K.

		<i>Nombre d'atomes possédant la coordination indiquée</i>		
<i>coordination</i>		<i>avant simulation</i>	<i>5 ps - 300 K</i>	<i>5 ps - 1300 K</i>
Al	4	76	76	73
	5		18	40
	6	180	162	143
O	2	20	10	6
	3	158	162	179
	4	206	212	198
	5			1

tableau IV-3 :

Evolution de la coordination des atomes au cours de la simulation

La majorité des atomes d'oxygène présente une coordination 4. Cependant, pour une forte proportion d'entre eux, celle-ci est de 3 et quelques-uns sont en coordination 2.

On ne note pas de variation très importante avec la température du nombre d'atomes d'aluminium en coordination tétraédrique. En effet, le pourcentage de ces sites par rapport au nombre total des sites occupés reste proche de 29-30%.

En revanche, on détecte une nette progression du nombre d'atomes en coordination 5 au détriment du nombre en coordination 6 qui passe de 70,3% à 63,3% après simulation à 300 K puis à 55,9% après simulation à 1300 K. En augmentant légèrement le rayon de l'ion Al^{3+} , le nombre d'atomes en coordination 5 diminue au profit de celui des atomes en coordination 6. On peut donc supposer que les atomes en coordination 5 sont situés dans des sites octaédriques mais en position de recul par rapport à l'un de leurs proches voisins. Rappelons que la détermination de la coordination est effectuée sur la dernière structure issue de la dynamique. Il s'agit donc encore d'un "instantané".

Cette étude ne permet pas de mettre en évidence la migration des atomes d'aluminium vers un site préférentiel, en l'occurrence vers le site octaédrique, comme cela a été constaté par Alvarez [90].

II. 1. 2. 4) Les faces externes du cristal

En fracturant les plans de clivage dans la masse de l'alumine, il est possible d'obtenir un modèle des faces les plus habituellement exposées : 100, 110 et 111.

La figure IV-14 présente ces différentes faces. Chacune d'elles est caractérisée par deux couches terminales, elles-mêmes représentées avec leur couche inférieure et parfois leur couche supérieure. Les résultats sont à rapprocher du modèle idéal de Lippens avec un nombre excédentaire d'atomes d'aluminium [7] et du modèle issu de la simulation d'Alvarez [91].

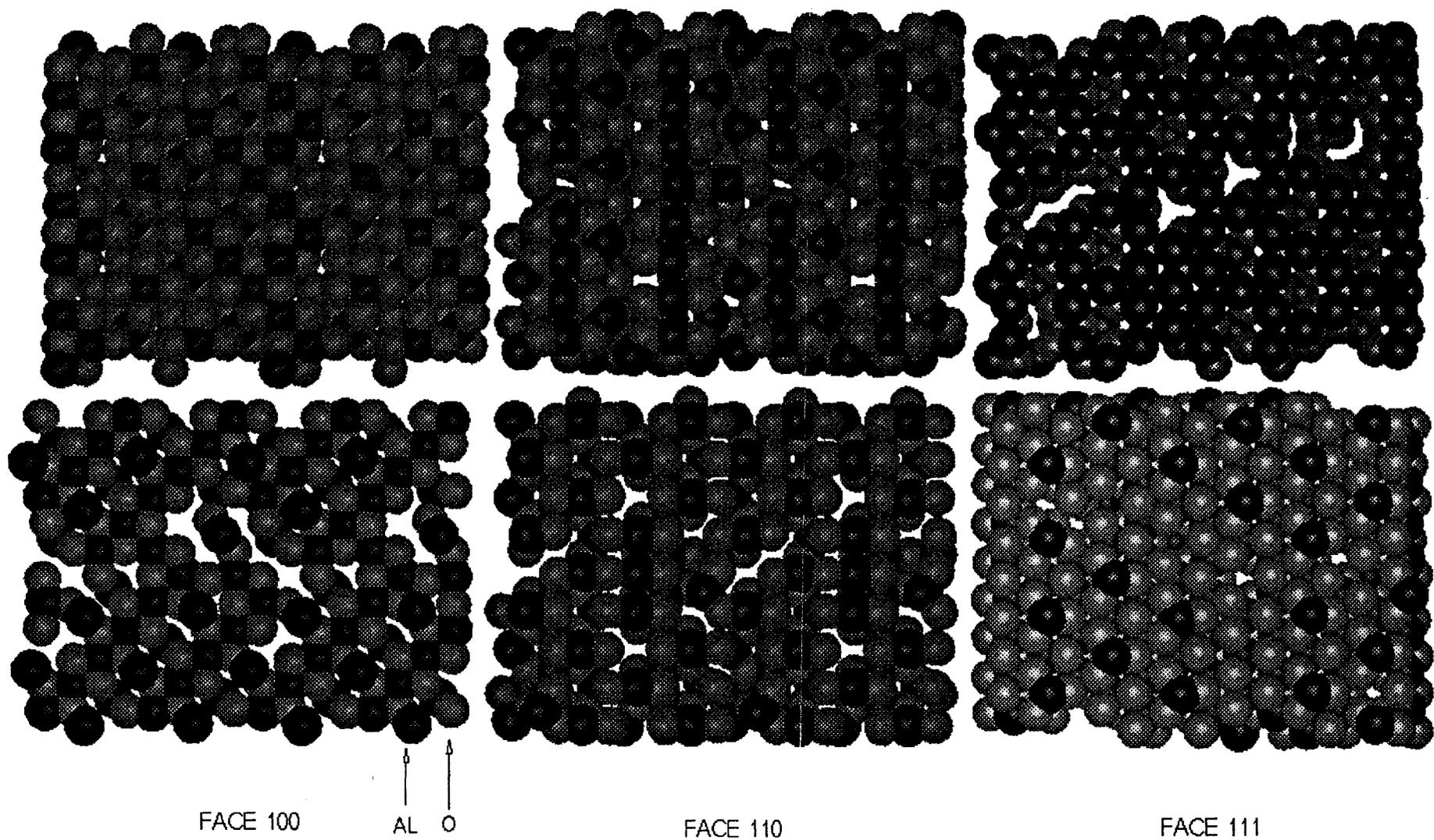


figure IV-14 :
Couches terminales du modèle alumine

La face 100

Cette face 100 est représentée à partir de notre modèle avec les atomes d'aluminium présents au-dessous (partie supérieure de la figure) et au-dessus du plan de surface (partie inférieure).

Dans le plan de surface, seuls les atomes d'aluminium dans des sites octaédriques sont présents après simulation. Cette observation s'accorde avec le modèle idéal. Pour respecter la stoechiométrie du cristal, certains sites octaédriques ne sont pas occupés. Des atomes d'aluminium dans les sites tétraédriques sont également éliminés au-dessous ou au-dessus du plan de surface, d'où la présence d'atomes d'oxygène sous-coordonnés en surface.

La face 110

Le plan 110 est représenté par deux arrangements atomiques : les couches C (partie supérieure de la figure) et D (partie inférieure).

Après simulation, la couche C contient des atomes d'aluminium dans des sites tétraédriques et octaédriques. Cette observation est conforme au modèle de Lippens. Mais certains sites sont vacants du fait de l'élimination aléatoire de l'excès d'aluminium.

Sur la couche D, conformément au modèle idéal, on observe des atomes d'aluminium dans un environnement octaédrique aux mêmes positions que sur la couche C. Mais certains occupent des sites tétraédriques. En accord avec les observations d'Alvarez, la distribution aléatoire des atomes dans la masse du cristal a donc des conséquences sur le plan de surface.

La face 111

Cette face est représentée par deux types de couches A (partie supérieure de la figure) et B (partie inférieure), constituées de deux distributions atomiques différentes.

Dans la couche A, les atomes d'aluminium occupent des sites surtout tétraédriques, mais aussi octaédriques. Dans la couche B, seuls les sites octaédriques sont présents. Ces observations sont compatibles avec le modèle de Lippens.

II. 1. 3) Conclusion sur la validité du modèle

Les corrélations établies par rapport aux données expérimentales et aux études antérieures de simulation prouvent que la structure de l'alumine modélisée est tout à fait réaliste.

Le spectre de diffraction X calculé correspond sensiblement à celui de l'alumine η .

Les fonctions de distribution radiale tirées de la structure modélisée sont proches de celles de la phase γ . Compte tenu de la grande similitude entre les deux phases γ et η , il est probable que leurs fonctions de distribution radiale soient également voisines.

L'étude de la coordination des atomes d'aluminium n'a pas permis de mettre en évidence une migration préférentielle interprétée comme faisant partie du processus de transition de phase de l'alumine γ vers l'alumine α . Ce résultat tendrait encore à favoriser l'hypothèse que notre modèle est plus proche de la phase η .

Les études des faces externes confirment également la validité du modèle, mais ne permettent pas une identification précise de la phase formée. En effet, les alumines de type γ et η ne diffèrent pas par la constitution mais par l'exposition préférentielle de ces différentes faces [7].

Pour des raisons énergétiques, seules les couches anioniques peuvent constituer la face externe d'un cristal. Afin de maintenir une charge globale proche de zéro, ce sont, en fait, des hydroxyles qui constituent les groupements terminaux du cristal [8].

II. 2) Fluoruration de l'alumine

La plupart des méthodes raffinées de traitement de l'environnement exigent des calculs complexes et longs. C'est pourquoi, les systèmes modèles étudiés doivent être relativement simplifiés.

A partir d'un réseau tridimensionnel tel que l'alumine, il est possible d'appliquer l'approximation de cluster. Elle consiste à casser des liaisons chimiques entre des atomes terminaux et le reste du réseau. Les atomes d'oxygène sont ensuite saturés par des atomes d'hydrogène.

Parmi les faces de l'alumine précédemment construites, il est donc possible de modéliser, en terme de clusters ioniques, les différentes configurations possibles des groupements hydroxyles de surface. Nous nous limiterons aux hydroxyles les plus simples monocoordonnés aux ions Al^{3+} dans des sites tétraédriques ou octaédriques.

L'optimisation de l'énergie totale des clusters est réalisée à l'aide de la mécanique quantique *ab initio*, dans l'approximation Hartree-Fock au niveau 3-21G, à partir du logiciel Gaussian 92 [92].

II. 2. 1) Réactivité des hydroxyles

Cette partie traite d'une étude théorique de la réactivité des hydroxyles de l'alumine vis-à-vis du fluor en fonction de leur environnement, en vue d'une meilleure compréhension du mécanisme de fluoration.

Les calculs sont effectués sur les modèles de clusters complètement hydroxylés ($[Al(OH)_4]^-$ et $[Al(OH)_6]^{3-}$), partiellement déprotonés et fluorés. La charge électronique des sites est déterminée à partir des charges ponctuelles: -2 pour l'oxygène, +3 pour l'aluminium, +1 pour l'hydrogène et -1 pour le fluor.

II. 2. 1. 1) Conventions

L'énergie totale calculée dans l'approximation Hartree-Fock, pour un système isolé, dans le vide, à 0 K est constituée par :

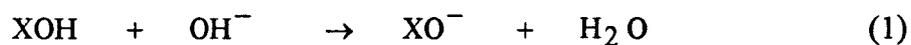
- un terme monoélectronique décrivant le potentiel de coeur de l'atome ;
- des termes biélectroniques renfermant les énergies de répulsion électron - électron ;
- un terme de répulsion noyau - noyau.

Pour un électron localisé dans une orbitale moléculaire, le potentiel de coeur est formé de l'énergie cinétique et de l'énergie d'attraction noyau - électron. Les termes biélectroniques

renferment les énergies de répulsion coulombienne et de répulsion par échange. L'énergie de corrélation électronique est négligée.

Les propriétés chimiques des hydroxyles sont déterminées par les énergies de déprotonation.

La réaction considérée est la suivante :



où XOH représente le cluster protoné et XO^- le cluster déprotoné.

L'énergie de déprotonation (E_{dep}) est donc calculée de la façon suivante :

$$E_{\text{dep}} = E_{\text{tot}}(\text{XO}^-) + E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O}) - E_{\text{tot}}(\text{XOH}) - E_{\text{tot}}(\text{OH}^-) \quad (2)$$

Cette énergie s'assimile pour le calcul, à l'enthalpie (ΔH) de la réaction de déprotonation. Pour déterminer les possibilités d'évolution spontanée du système, il suffit d'examiner le signe de la variation d'enthalpie libre (ΔG) qui accompagne la transformation. Cette variation est définie par :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

où T est la température à laquelle la réaction a lieu, ΔS est la variation d'entropie du système.

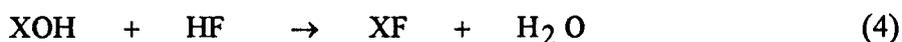
A 0 K, nous avons : $\Delta G = \Delta H$. Le signe de ΔG est donc celui de ΔH c'est-à-dire de E_{dep} :

- $E_{\text{dep}} < 0$: La réaction peut se réaliser spontanément. Le cluster a donc un caractère acide selon la définition de Brønsted.

- $E_{\text{dep}} > 0$: La réaction ne peut pas se réaliser spontanément. Le cluster a donc un caractère basique selon la définition de Brønsted.

Les propriétés chimiques des hydroxyles sont également évaluées à partir des charges sur les atomes d'hydrogène.

La fluoration est simulée par substitution d'un groupement hydroxyle par un atome de fluor :



L'énergie de fluoration (E_{fluo}) est donc déterminée par l'équation :

$$E_{\text{fluo}} = E_{\text{tot}}(\text{XF}) + E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O}) - E_{\text{tot}}(\text{XOH}) - E_{\text{tot}}(\text{HF}) \quad (5)$$

La réaction de fluoration est spontanée à 0 K si E_{fluo} est négative.

Les énergies totales optimisées pour H_2O , OH^- et HF sont respectivement de $-75,586 \text{ Ha}^1$, $-74,869 \text{ Ha}$, $-99,460 \text{ Ha}$.

II. 2. 1. 2) Résultats des calculs

Le tableau IV-4 présente les énergies de déprotonation et de fluoration des différents clusters et les charges sur leurs atomes d'hydrogène.

Clusters	charges sur H	E_{tot} (Ha)	E_{dep} (Ha) (kJ/mol)	E_{fluo} (Ha) (kJ/mol)
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	0,333	-540,959	+0,147 +386	0,032 -84
$[\text{Al}(\text{OH})_3\text{O}]^{2-}$		-540,095		
$[\text{Al}(\text{OH})_3\text{F}]^-$	0,337	-564,865	+0,141 +370	
$[\text{Al}(\text{OH})_2\text{OF}]^{2-}$		-564,007		
$[\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}_2]^-$	0,337	-588,777	+0,141 +370	
$[\text{Al}(\text{OH})\text{OF}_2]^{2-}$		-587,919		
$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$	0,259 à 0,262	-690,453	+0,581 +1525	0,043 -113
$[\text{Al}(\text{OH})_5\text{O}]^{4-}$		-689,155		
$[\text{Al}(\text{OH})_5\text{F}]^{3-}$	0,246 à 0,260	-714,370	+0,649 +1704	
$[\text{Al}(\text{OH})_4\text{OF}]^{4-}$		-713,004		

tableau IV-4 :

Energies de clusters tétraédriques et octaédriques

¹ Le hartree est l'unité d'énergie dans le système d'unité atomique : $1\text{Ha}=2625 \text{ kJ/mol}$

Les clusters $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ont des énergies de déprotonation positives. Ils ne sont donc pas sources de protons acides. Cette énergie de déprotonation est plus élevée et les charges protoniques sont plus faibles pour l'environnement $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Ceci suggère que le caractère basique augmente selon la séquence $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- < [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Ce résultat confirme l'ordre prédit pour les sites OH^\dagger et OH^0 par le modèle électrostatique de Knözinger [8] et par de précédents calculs [49]. Il s'accorde également avec les conclusions tirées des calculs de mécanique quantique de Thomson [93] bien que les résultats numériques diffèrent des nôtres².

Les énergies de monofluoration de ces deux sites sont négatives, la valeur absolue pour $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ étant plus faible. La fluoration est donc spontanée à 0 K et plus favorable sur le cluster octaédrique.

En corrélant ces résultats, nous constatons que les hydroxyles les plus basiques sont les plus facilement substituables par des atomes de fluor, comme le prévoient les conclusions expérimentales [11]. Donc, on s'attend à un rendement maximum de la fluoration de l'alumine sur les faces ne comportant que des hydroxyles coordonnés à un ion aluminium dans un site octaédrique c'est-à-dire, d'après l'étude précédente, sur les faces 100 et 111 (couche B).

La fluoration du site tétraédrique diminue légèrement l'énergie de déprotonation qui reste néanmoins positive, et augmente la charge sur les atomes d'hydrogène. Le résultat est identique que le cluster soit mono ou bifluoré. En revanche, pour la configuration octaédrique, la substitution d'un groupement hydroxyle par un atome de fluor s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de déprotonation et d'une diminution générale des charges sur les atomes d'hydrogène.

² La formule (2), considérée par les auteurs pour le calcul de E_{dep} , est inversée par rapport à la nôtre. En utilisant la relation qu'ils proposent, on obtient certains de leurs résultats à condition d'échanger les valeurs des énergies données pour H_2O et OH^- . En correspondant avec les auteurs, ils nous ont répondu qu'il y avait effectivement une erreur sur la valeur numérique de E_{tot} pour H_2O et nous en ont fourni une nouvelle conduisant à leurs résultats. Pourtant, notre calcul d'énergie pour H_2O est plus proche de la valeur de la publication originale que de celle fournie par courrier.

L'environnement fluor maintient donc le caractère basique des deux systèmes, mais il en modifie la force. Son effet est inverse selon la symétrie du cluster. Il atténue la basicité sur le site tétraédrique alors qu'il l'accroît sur le site octaédrique. Globalement, le cluster octaédrique conserve néanmoins un caractère plus basique. Enfin, pour les modèles $[\text{Al}(\text{OH})_3\text{F}]^-$ et $[\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}_2]^-$, il ne semble pas y avoir de relation entre la concentration en fluor et la basicité.

II. 2. 2) Fréquences de vibration

A partir de spectres simulés, l'objectif de cette partie est de comparer les fréquences d'élongation des hydroxyles avec leur réactivité et de vérifier, voire préciser les interprétations des spectres expérimentaux de l'alumine et de l'alumine fluorée.

II. 2. 2. 1) Région 4000 - 3500 cm^{-1}

Résultats des calculs

Nous avons calculé les fréquences de vibration pour chacun des clusters après optimisation. Le tableau IV-5 présente les fréquences d'élongation O-H des sites protonés et leur évolution en fonction de la fluoration.

<i>Clusters</i>	<i>Fréquences d'élongation O-H (cm^{-1})</i>					
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	3910	3909	3909	3907		
$[\text{Al}(\text{OH})_3\text{F}]^-$	3923	3922	3921	-		
$[\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}_2]^-$	3944	3937	-	-		
$[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$	3745	3728	3723	3720	3712	3691
$[\text{Al}(\text{OH})_5\text{F}]^{3-}$	3713	3707	3724	-	3741	3718

tableau IV-5 :

Fréquences d'élongation des groupements hydroxyles selon leur environnement

Selon la symétrie tétraédrique ou octaédrique du site, les fréquences de vibration des hydroxyles sont bien distinctes. Elles sont beaucoup plus faibles dans l'environnement $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ (3745 - 3691 cm^{-1}) que dans l'environnement $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (3910 - 3907 cm^{-1}).

Conformément aux interprétations de Knözinger [8], il est donc possible d'associer à une région spectrale une configuration particulière de groupements hydroxyles. Cependant, l'ordre des fréquences des deux sites s'oppose aux conclusions de cet auteur (chapitre I). En effet, à partir de cinq configurations de groupements hydroxyles, il associe les fréquences les plus hautes aux hydroxyles les plus basiques, à savoir $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Pour les hydroxyles monocoordonnés, la controverse n'est pas nouvelle puisque des calculs antérieurs de mécanique quantique concluent déjà dans notre sens [49]. En conséquence, l'attribution pour l'alumine des fréquences les plus élevées aux hydroxyles les plus basiques ne s'appliquent pas aux groupements monocoordonnés.

Sur le cluster $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, la substitution d'un groupement hydroxyle par un atome de fluor augmente les fréquences d'élongation des hydroxyles résiduels (au maximum de 13 cm^{-1} pour $[\text{Al}(\text{OH})_3\text{F}]^-$ et de 21 cm^{-1} pour $[\text{Al}(\text{OH})_2\text{F}_2]^-$). Or, cette substitution, qu'elle soit simple ou double, atténue modérément le caractère basique et toujours avec la même intensité ($\Delta E_{\text{dep}} = -16 \text{ kJ/mol}$).

La fluoration du site $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ n'affecte pas uniformément les fréquences de vibration des différents hydroxyles. Certaines sont déplacées vers des valeurs supérieures (au maximum de 29 cm^{-1}), d'autres vers des valeurs inférieures (au maximum de 32 cm^{-1}). Globalement, elles évoluent peu relativement à la forte augmentation du caractère basique ($\Delta E_{\text{dep}} = +179 \text{ kJ/mol}$). Elles restent inférieures aux fréquences des sites tétraédriques.

Par conséquent, après fluoration, il est encore possible d'attribuer à une région de vibration une configuration et des propriétés chimiques particulières des hydroxyles monocoordonnés. Mais, pour ces groupements, il n'existe pas de relations simples qui caractérisent l'effet du fluor sur leurs fréquences de vibration et qui associent l'évolution de leurs propriétés chimiques avec des déplacements de fréquences.

Comparaison aux données expérimentales

Les calculs de mécanique quantique sont connus pour surestimer les fréquences de vibration sauf s'ils font intervenir la corrélation électronique. Dans ce cas, les valeurs théoriques sont très proches des résultats expérimentaux. Mais cette précision nécessite des temps de calcul extrêmement longs.

Dans l'approximation Hartree-Fock, en considérant les modèles choisis, les fréquences expérimentales devraient être plus basses que les valeurs calculées. Or, Knözinger situe expérimentalement la fréquence d'élongation O-H dans une configuration octaédrique entre 3800 et 3785 cm^{-1} , c'est-à-dire au-dessus des valeurs obtenues pour le cluster $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$. Ce désaccord peut être attribué au fait que le modèle choisi ne représente pas correctement le site octaédrique superficiel de l'alumine. Il est probablement trop hydroxylé et conduit à des interactions entre les hydroxyles voisins, interactions qui diminuent les fréquences d'élongation O-H.

Dans ces conditions, l'interprétation, à partir de ces systèmes hydroxylés, des bandes d'élongation O-H observées sur le spectre de l'alumine à 3730 et 3690 cm^{-1} paraît peu fiable.

Par ailleurs, pour ces bandes, nous privilégions l'hypothèse d'hydroxyles liés au moins à deux ions aluminium. Les calculs n'ont pas été étendus à ce type de configuration.

Les modèles semblent mieux adaptés à l'exploitation de la région 1200 - 500 cm^{-1} .

II. 2. 2. 2) Région 1200 - 500 cm^{-1}

Résultats des calculs

La figure IV-15 présente les spectres d'absorption simulés sur les sites tétraédriques et octaédriques complètement protonés et partiellement déprotonés. Les spectres des clusters fluorés sont illustrés sur la figure IV-16.

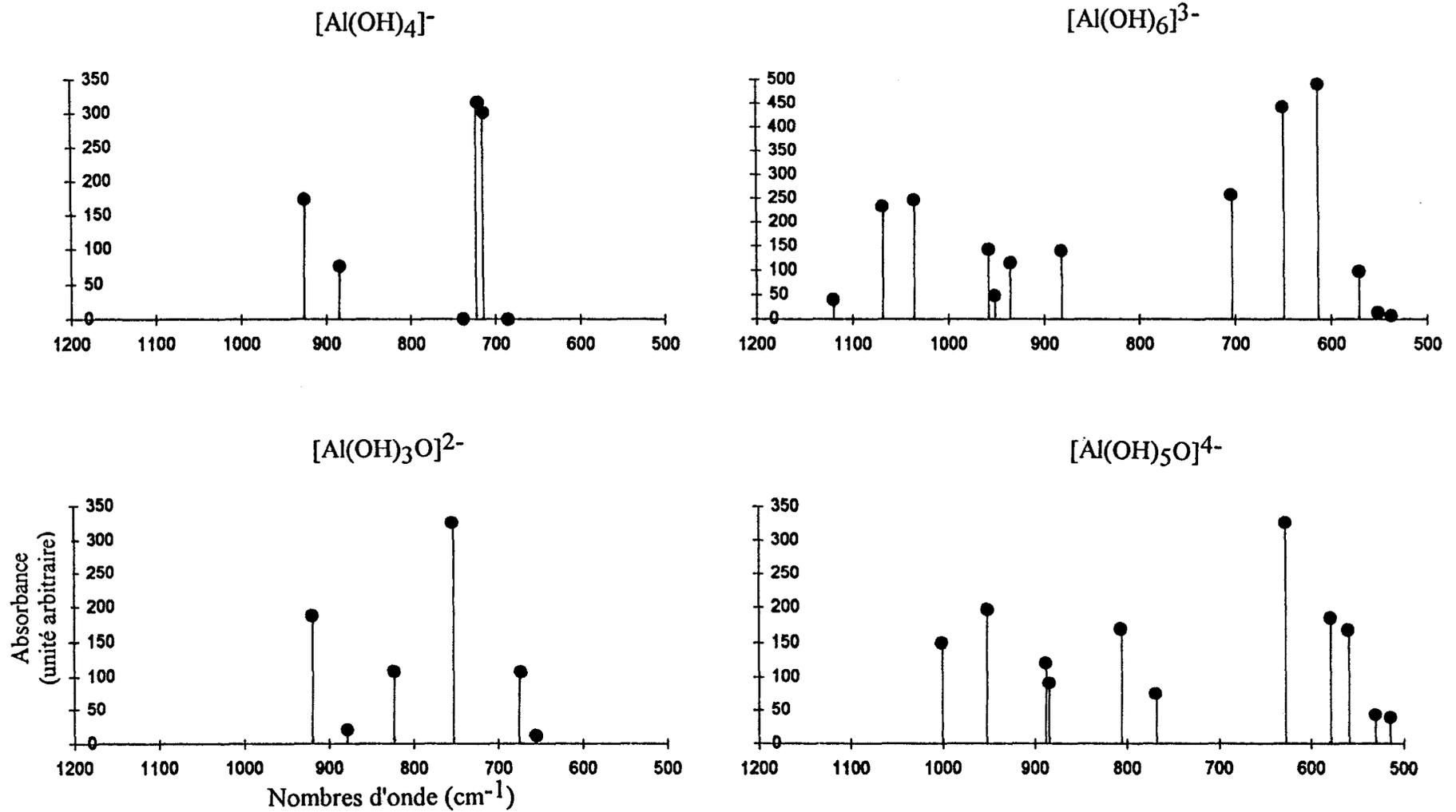


figure IV-15 :

Spectres infrarouge simulés de clusters protonés et partiellement déprotonés

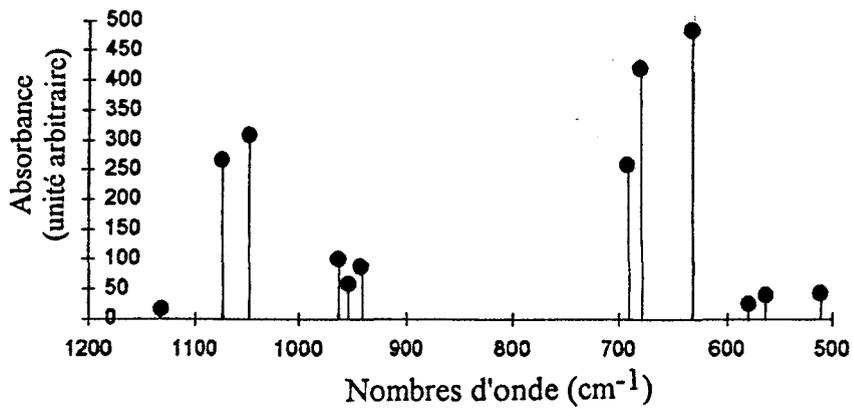
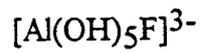
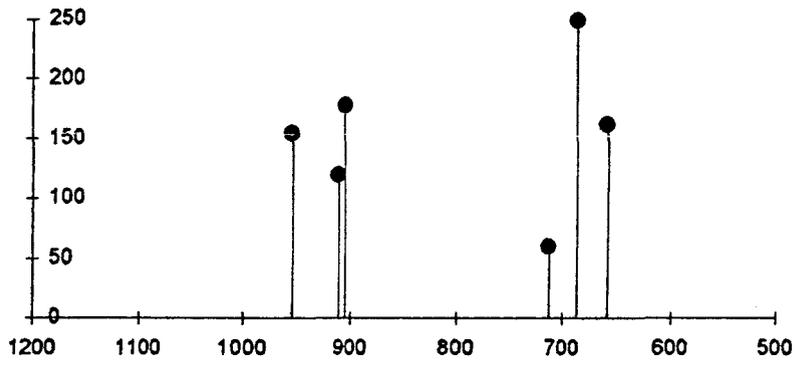
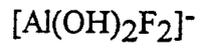
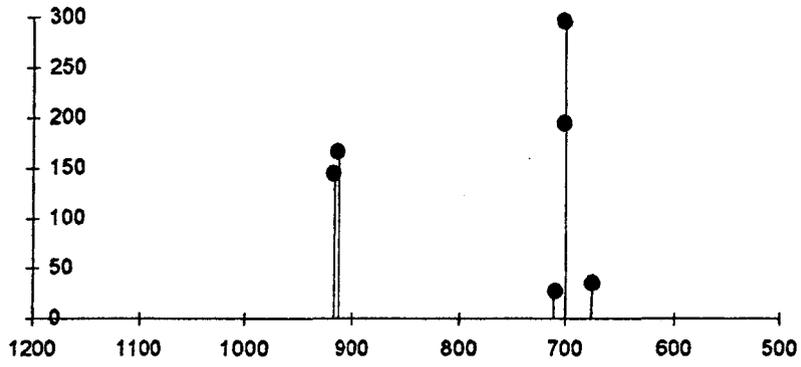
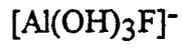


figure IV-16 :
Spectres infrarouge simulés de clusters fluorés

Globalement, le domaine étudié peut être partagé en trois zones distinctes : 760 - 500 cm^{-1} , 1000 - 760 cm^{-1} et 1200 - 1000 cm^{-1} . La dernière est spécifique à une symétrie particulière, les autres permettent la caractérisation :

- Dans la région 760 - 500 cm^{-1} , le spectre de $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ fait apparaître un ensemble de bandes entre 704 et 538 cm^{-1} avec deux maxima à 650 et 613 cm^{-1} , tandis que les raies caractéristiques de $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ se situent à plus hautes fréquences, principalement à 720 et 719 cm^{-1} . Lorsque ces clusters sont partiellement déprotonés, ils absorbent respectivement entre 628 et 514 cm^{-1} et entre 754 cm^{-1} et 655 cm^{-1} . Les fréquences relatives au système tétraédrique restent donc supérieures.
- La région 1000 - 760 cm^{-1} est commune aux quatre types de sites précédemment analysés. Elle ne peut pas être divisée en zone caractéristique d'une symétrie particulière.
- La région 1200 - 1000 cm^{-1} est propre à l'environnement octaédrique. En effet, le site $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ est marqué par trois bandes (1120, 1068 et 1035 cm^{-1}) correspondant aux modes de déformation AlOH , alors que le système $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ n'absorbe pas dans ce domaine.

Après fluoration, le spectre du cluster octaédrique conserve trois raies entre 1200 et 1000 cm^{-1} (1132, 1073, 1046 cm^{-1}) toujours associées à des modes de déformation AlOH .

Nous avons situé à 511 cm^{-1} la vibration d'élongation Al-F dans le cluster octaédrique. L'environnement tétraédrique la déplace à une fréquence plus élevée : pour le site monofluoré, elle apparaît à 918 cm^{-1} et pour le site bifluoré, des bandes se trouvent à 911 cm^{-1} et 905 cm^{-1} et correspondent respectivement aux modes d'élongation antisymétrique et symétrique des liaisons Al-F .

Comparaison aux données expérimentales

La figure IV-17 présente, dans la région 1200 - 500 cm^{-1} , les spectres expérimentaux de l'alumine et de l'alumine fluorée hydratée et traitée à 350°C.

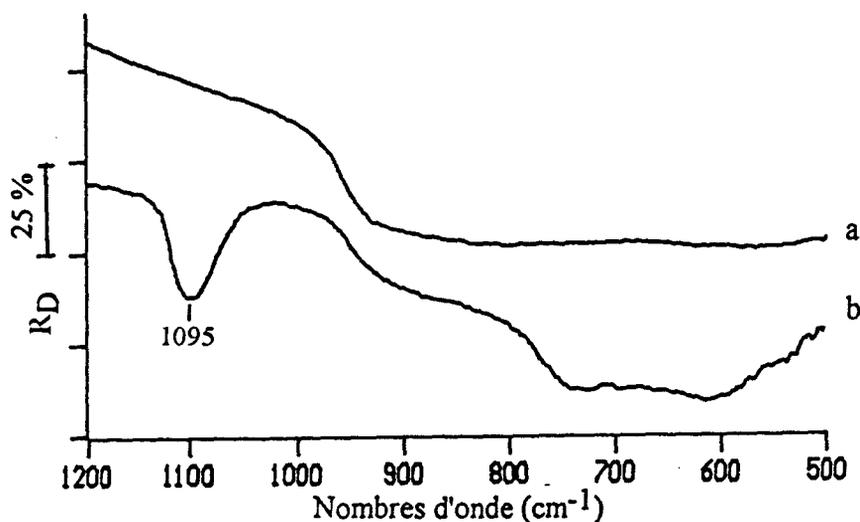


figure IV-17 :

Spectres infrarouge de l'alumine (a), de l'alumine fluorée, hydratée et traitée à 350°C (b)

Les calculs s'accordent avec la forte absorption de l'alumine entre 1000 et 500 cm^{-1} . En effet, les bandes principales des spectres des systèmes hydroxylés et partiellement déprotonés se situent dans cette zone qui correspond aux vibrations d'élongation Al-O et Al-(OH). En particulier, nous associons le domaine inférieur, approximativement de 705 à 500 cm^{-1} , aux vibrations des sites octaédriques et le domaine supérieur, environ de 760 à 655 cm^{-1} , aux vibrations des sites tétraédriques. Ces domaines sont probablement légèrement surévalués par le calcul. Mais la classification semble valable puisqu'elle confirme la séquence proposée pour les octaèdres et tétraèdres isolés dans l'alumine : $\nu(\text{AlO}_6) < \nu(\text{AlO}_4)$ [94].

Les deux types de symétrie contribuent à l'absorption observée dans la région 1000 - 760 cm^{-1} .

Le spectre de l'alumine ne possède pas de bandes entre 1200 - 1000 cm^{-1} . Mais, l'absorption dans cette zone du site $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ est compatible avec un environnement très fortement hydroxylé. Des raies sont en effet observées dans cette région sur la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et la bohémite (AlO_2H) [94] riches en groupements AlOH [95].

Sur l'alumine fluorée hydratée puis traitée à 350°C, nous observons à 1095 cm⁻¹ une raie que nous avons attribuée au mode de déformation AlOH. Cette interprétation est confirmée par l'existence, pour le cluster [Al(OH)₅F]³⁻, de bandes de déformation AlOH au-dessus de 1000 cm⁻¹. En particulier, la fréquence à 1132 cm⁻¹ est compatible avec la surestimation imposée par le calcul. Elle nous suggère que les hydroxyles concernés par la vibration à 1095 cm⁻¹ sont associés à une configuration octaédrique. Ceci s'accorde d'ailleurs, avec la présence d'hydroxyfluorures d'aluminium.

Le mode d'élongation Al-F est nettement influencé par la symétrie du site. Donc, sur le spectre de l'alumine fluorée, nous envisageons d'attribuer les bandes observées à 720 et 605 cm⁻¹, à deux types de symétrie des atomes d'aluminium. Cette interprétation suppose qu'en plus de la présence de structures [AlF₆]³⁻ et d'hydroxyfluorures d'aluminium, il y ait des atomes d'aluminium dans des sites tétraédriques. Ceux-ci ont déjà été mis en évidence sur des préparations AlF₃ [16].

II. 3) Conclusion

La dynamique moléculaire nous a permis de construire un modèle fiable d'une structure d'alumine. Nous l'avons validé par comparaison à des données expérimentales.

Par mécanique quantique, en nous appuyant sur l'approximation de cluster, nous avons démontré une fluoration préférentielle du site octaédrique pour deux configurations d'hydroxyles (monocoordonnés à des ions aluminium en site tétraédrique et octaédrique). Ce site octaédrique possède un caractère basique plus important et des fréquences d'élongation O-H plus faibles.

L'influence du fluor sur les fréquences et sur les propriétés chimiques des hydroxyles adjacents est complexe et ne répond pas à une règle précise.

Enfin, les fréquences calculées dans la région 1200 - 500 cm⁻¹ nous ont permis de vérifier et de compléter certaines interprétations expérimentales faites pour l'alumine et l'alumine fluorée.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a été d'apporter par spectroscopies de vibration des éléments de compréhension des performances du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ pour la réaction de fluoration du F133a en F134a et d'en déduire, éventuellement, des informations sur son devenir.

En général, les réactions de catalyse hétérogène font appel à des interactions réactif - solide de faible énergie. Nous l'avons vérifié, en réflexion diffuse et en transmission diffuse, par adsorption du dioxyde de carbone sur le catalyseur. L'interaction gaz - solide empêche la rotation de la molécule mais affecte peu la fréquence d'élongation antisymétrique par rapport à la molécule libre. Parmi les deux hypothèses possibles et probablement compétitives, l'interaction avec les groupements hydroxyles semble l'élément déterminant de l'efficacité du catalyseur Ni-Cr/AlF₃. C'est ce que nous avons suivi grâce aux spectres infrarouge et Raman.

Le choix initial du support était l'alumine riche en sites hydroxyles superficiels. La spectroscopie infrarouge établit que la fluoration diminue le nombre de sites hydroxyles en surface, sans néanmoins entraîner leur disparition totale. Des calculs *ab initio* montrent une fluoration préférentielle des sites octaédriques (les plus basiques) et une modification des propriétés chimiques des hydroxyles adjacents.

Les limites de la monoimprégnation sur l'alumine fluorée sont établies d'une part, par l'observation de nickel en excès, facilement éliminé par déshydratation, dès que le pourcentage de ce cation dépasse 2,7% et d'autre part, par la disparition de tous les groupements hydroxyles libres pour une concentration de chrome monoimprégné de l'ordre de 7%. En revanche, l'adsorption simultanée de 6,5% de nickel et de 6% de chrome ne révèle pas d'excès de nickel et maintient des sites actifs du support. Une influence réciproque du nickel et du chrome diminue l'interaction de chacun de ces éléments avec l'alumine fluorée.

La nature des interactions a été précisée par l'étude Raman et infrarouge des oxydes de chrome VI supportés obtenus par imprégnation d'une solution aqueuse d'acide chromique ou par calcination sous air de catalyseurs à base de chrome réduit.

La comparaison des oxydes de chrome VI déposés sur alumine et sur alumine fluorée met en évidence, par fluoration, une diminution du nombre d'interactions chrome - support qui, par échauffement sous le faisceau laser ou par calcination, a pour conséquence la déstabilisation des oxydes de chrome VI sans interaction directe avec le support. Cette évolution confirme une interaction chrome - support par l'intermédiaire des hydroxyles. Elle se traduit par une cristallisation et une réduction des espèces métalliques et apparaît à partir d'une teneur en chrome VI monoimprégné comprise entre 5,8% et 9,2%. Ces résultats sont validés par calcination sous air du catalyseur Cr/AlF₃ à 7% de chrome réduit.

L'imprégnation simultanée du nickel au chrome VI s'accompagne encore d'une diminution, par encombrement stérique du nombre d'hydroxyles accessibles au chrome. Par calcination sous air du catalyseur Ni-Cr/AlF₃, nous avons aussi établi que le nickel stabilise l'oxyde de chrome vis-à-vis d'un effet thermique en évitant sa cristallisation. Pour les deux types d'échantillons, nous confirmons également l'influence du chrome sur l'espèce nickel.

Le rôle de l'activation est de supprimer à nouveau des hydroxyles. Nous l'avons prouvé en étudiant l'hydratation de l'alumine fluorée qui entraîne la formation irréversible, par une augmentation de température, de groupements hydroxyles. Seul un traitement sous HF permet leur élimination partielle. La coimprégnation du nickel et du chrome déstabilise ces groupements et, de ce fait, les rend plus réactifs vis-à-vis du fluor. Ce résultat a été établi, en spectroscopie infrarouge, par substitution isotopique et a été appuyé par la comparaison, à l'activation, de l'alumine fluorée hydratée et du catalyseur Ni-Cr/AlF₃.

La fluoration prolongée pendant la réaction catalytique élimine progressivement tous les hydroxyles. La spectroscopie infrarouge, bien que limitée aux contributions moléculaires établit que la désactivation est associée à une évolution structurale du support. Les spectrométries de vibration ne permettent pas d'étudier les espèces métalliques à la surface du catalyseur usagé pour, éventuellement, mettre en évidence la formation d'agrégats du chrome concevable avec la disparition des sites d'accrochage sur le support.

Cette étude ouvre d'intéressantes perspectives expérimentales et théoriques.

L'adsorption du CO₂ menée conjointement, avec les deux méthodes proposées, sur le support et les catalyseurs monométalliques nous permettrait d'identifier les sites catalytiques actifs (caractère acido-basique, espèce concernée, degré d'oxydation...) et de suivre l'évolution des propriétés de surface avec l'environnement (influence du dépôt métallique sur les sites superficiels du support, effet du fluor sur les différents catalyseurs activés...). Cette recherche pourrait être appliquée à d'autres molécules sondes telles que l'ammoniac et la pyridine qui, en raison de leurs propriétés chimiques différentes, révéleraient d'autres centres actifs.

Appréhender la connaissance des solides par des méthodes de calculs est une approche récente dont les possibilités sont encore mal définies, mais qui fait l'objet d'un grand intérêt. Les calculs de mécanique quantique peuvent être étendus à des clusters modèles plus complexes, pour simuler d'autres configurations d'hydroxyles de surface de l'alumine. Les calculs des fréquences nous permettraient d'approfondir les interprétations des spectres de l'alumine et de l'alumine fluorée. Mais surtout, il serait intéressant de vérifier si la relation basicité - fluoration est généralisable et d'étudier l'effet de l'environnement nickel ou chrome sur la réactivité et sur les propriétés chimiques des hydroxyles pour expliquer les observations expérimentales.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] JP 3.261.731, DAIKIN Industries, Ltd, (1992)
- [2] US 4.129.603, ICI, (1978)
- [3] EP 417.680 A1, HOECHST, (1990)
- [4] EP 486.333, ELF ATOCHEM, (1992)
- [5] FR 2.433.500, DAIKIN KOGYO, (1979)
- [6] B. Requième, Thèse, Université de Poitiers, (1992)
- [7] B.C. Lippens, Thèse, Université de Deft, (1961)
- [8] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **17**(1), 31, (1978)
- [9] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., p5448, (1960)
- [10] E.C. DeCanio, J.W. Bruno, V.P. Nero, J.C. Edwards, *J. Catal.*, **140**, 84, (1993)
- [11] A. Corma, V. Fornès, E. Ortega, *J. Catal.*, **92**, 284, (1985)
- [12] J.V. Antipina, O.V. Bulgakov, E.B. Vinokurova, *Kinet. i Katal.*, **10**(5), 1182, (1969)
- [13] G.D. Chuckin, T.V. Antipina, O.F. Kirina, *Russ. J. Phys. Chem.*, **47**(4), 479, (1973)
- [14] J.B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **72**(8), 2917, (1968)
- [15] O.V. Bulgakov, A.V. Uvarov, T.V. Antipina, *Russ. J. Phys. Chem.*, **43** (4), 475, (1969)
- [16] C. Morterra, G. Cerrato, P. Cuzzato, A. Masiero, M. Padovan, *J. Chem. Faraday Trans.*, **88**(15), 2239, (1992)
- [17] S. Kowalak, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **107**(1), 19, (1981)
- [18] D.B. Shinn, D.S. Crocket, H.M. Haendler, *Inorg. Chem.*, **5**(11), 1927, (1966)
- [19] L. Hackspill, J. Besson, A. Herold, *Chimie Minérale*, **Tome 2**, PUF Paris, (1958)
- [20] G. Michel, R. Cahay, *J. Raman Spectrosc.*, **17**, 79, (1986)
- [21] R.M. Douglas, *Acta Cryst.*, **10**, 423, (1957)
- [22] R.L. Burwell, G.L. Haller, K.C. Taylor, J.F. Read, *Adv. Catal.*, **20**, (1969)
- [23] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5008, (1992)
- [24] M. Cieslak-Golonka, *Coord. Chem. Rev.*, **109**, 223, (1991)

- [25] J.S. Stephens, D.W.J. Cruickshank, *Acta Cryst.*, **B26**, 222, (1970)
- [26] R.E. Newnham, Y.M. de Haan, *Z. Kristallogr.*, **117**, 235, (1962)
- [27] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Clarendon Press, (1952)
- [28] K. Knox, *Acta Cryst.*, **13**, 507, (1960)
- [29] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, **Tome 14**, Masson, (1959)
- [30] M.S. Radavanovic, V.C. Scepanovic, *J. Serb. Chem. Soc.*, **52(6-7)**, 325, (1987)
- [31] US 2.745.886, DOW CHEMICAL, (1956)
- [32] I.R. Beattie, C.J. Marsden, J.S. Ogden, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 535, (1980)
- [33] E.G. Hope, P.J. Jones, W. Levason, J.S. Odgen, M. Tajik, J.W. Turff, *J. Chem. Dalton Trans.*, 1443, (1985)
- [34] P.J. Green, B.U. Johnson, T.M. Loehr, G.L. Gard, *Inorg. Chem.*, **21**, 3562, (1982)
- [35] F. Agullo-Rueda, J.M. Calleja, M. Martini, G. Spinolo, F. Cariati, *J. Raman Spectrosc.*, **18**, 485, (1987)
- [36] J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, **Vol 3**, Pergamon Press, (1973)
- [37] L. Pauling, *Chem.*, **15**, 709, (1929)
- [38] L.I. Lafer, V.I. Yakerson, N.I. Romanova, V.Ya. Danyushevskii, A.M. Rubinshtein, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.*, **7**, 1448, (1971)
- [39] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, **Vol 3**, Interscience Publishers, (1965)
- [40] E. Prince, *J. Appl. Phys.*, **32(3)**, 68S, (1961)
- [41] E. Borello, G.D. Gatta, B. Fubini, C. Morterra, G. Venturello, *J. Catal.*, **35**, 1, (1974)
- [42] L.G. Ignat'eva, G.D. Chuckyin, G.V. Bondarenko, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **181(2)**, 393, (1968)
- [43] N.D. Parkyns, *J. Phys. Chem.*, **75(4)**, 526, (1971)
- [44] A. Zecchina, S. Coluccia, E. Guglielminotti, *J. Phys. Chem.*, **75(18)**, 2774, (1971)
- [45] A. Zecchina, S. Coluccia, L. Cerruti, E. Borello, *J. Phys. Chem.*, **75(18)**, 2783, (1971)

- [46] A. Zecchina, S. Coluccia, E. Guglielminotti, G. Ghiotti, *J. Phys. Chem.*, **75**(18), 2790, (1971)
- [47] M. Schraml-Marth, A. Wokaun, H.E. Curry-Hyde and A. Baiker, *J. Catal.*, **133**, 415, (1992)
- [48] D. Klissurski, K. Hadjiivanov, A. Davydov, *J. Catal.*, **111**, 421, (1988)
- [49] G.M. Zhidomirov, V.B. Kazansky, *Adv. Catal.*, **34**, 131, (1986)
- [50] A.M. Turek, I.E. Wachs, E. DeCanio, *J. Phys Chem.*, **96**, 5000, (1992)
- [51] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, D.J. Stufkens, A. Oskam, *J. Mol. Catal.*, **80**, 209, (1993)
- [52] H. Stammreich, D. Bassi, O. Sala, H. Siebert, *Spectrochim. Acta*, **13**, 192, (1958)
- [53] R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **362**, 163, (1971)
- [54] J.B. Peri, *J. Catal.*, **86**, 84, (1984)
- [55] J.L.G. Fierro, A.L. Agudo, L.G. Tejuca, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1*, **81**, 1203, (1985)
- [56] M.A. Vuurman, D.J. Stufkens, A. Oskam, J.A. Moulijn, F. Kapteijn, *J. Mol. Catal.*, **60**, 83, (1990)
- [57] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, **96**, 5008, (1992)
- [58] D.S. Kim, I.E. Wachs, *J. Catal.*, **142**, 166, (1993)
- [59] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, *J. Mol. Catal.*, **46**, 173, (1988)
- [60] G. Michel, R. Machiroux, *J. Raman Spectrosc.*, **14**(1), 22, (1983)
- [61] T.R. Hart, R.L. Aggarwal, B. Lax, *Light Scattering in Solids*, Ed. Balkanski, Paris, (1971)
- [62] E. Payen, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1983)
- [63] P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2344, (1981)
- [64] M.L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, M. Dekker, inc, N.Y., (1967)
- [65] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593, (1931)
- [66] K. Moradi, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1993)
- [67] C. Depecker, Thèse, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1988)
- [68] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, inc, (1970)

- [69] M.D. Sacks, T.Y. Tseng, S.Y. Lee, *Ceram. Bull.*, **63**(2), 301, (1984)
- [70] L.A. Ignat'eva, G.D. Chukin, *Zh. Prikl. Spekt.*, **10**(4), 672, (1969)
- [71] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, *Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm⁻¹)*, Academic Press, N.Y. and London, (1971)
- [72] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, 2nd Ed., Wiley
- [73] H.G. Schnöckel, *J. Mol. Struct.*, **50**, 267, (1978)
- [74] R.S. Rubins, Y.H. Yung, *J. Chem. Phys.*, **75**(9), 4285, (1981)
- [75] T. Iri, S.I. Hirako, K. Kambe, *J. Phys. Soc. Japan*, **46**(1), 106, (1979)
- [76] I. Birkem, Communication personnelle
- [77] D.E. O'Reilly, *Adv. in Catal.*, **12**(31), 99, (1960)
- [78] C.P. Poole, W.R. Kehl and D.S. MacIver, *J. Catal.*, **1**, 407, (1962)
- [79] O.V. Bulgakov, A.V. Uvaranov, T.V. Antipina, *Russ. J. Phys. Chem.*, **43**(3), 373, (1969)
- [80] J. Datka, Z. Sarbak, R.P. Eischens, *J. Catal.*, **145**, 544, (1994)
- [81] P. Ratnasamy, A.J. Léonard, *J. Phys. Chem.*, **76** (13), 1838, (1972)
- [82] L.H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, N.Y., (1966)
- [83] K. Hadjiivanov, G. Busca, *Langmuir*, **10**, 4534, (1994)
- [84] G. Alfaro, M. Meurens, G.S. Birth, *Appl. Spectrosc.*, **44**(6), 979, (1990)
- [85] N. Dupuy, M. Meurens, B. Sombret, P. Legrand, J.P. Huvenne, *Appl. Spectrosc.*, **46**(5), 860, (1992)
- [86] J.W. Werwey, *Z. Kristallogr.*, **91**, 317, (1935)
- [87] Biosym Technologies, *Catalysis*, v. R-2.0, (1993)
- [88] G.E. Mills, E. Hernandez, *Fungus* v. 1.2, (1994)
- [89] B.C. Lippens, J.H. De Boer, *Acta Cryst.*, **17**, 1312, (1964)
- [90] L.J. Alvarez, J.F. Sanz, M.J. Capitan, J.A. Odriozola, *Chem. Phys. Lett.*, **192**(5-6), 463, (1992)

- [91] J. Alvarez, J.F. Sanz, M.J. Capitan, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**(19), 3623, (1993)
- [92] Gaussian 92/DFT, Revision G.4, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.W. Wong, J.B. Foresman, M.A. Robb, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. Gonzalez, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, J.A. Pople, Gaussian, inc, Pittsburg PA, (1993)
- [93] J. Thomson, G. Webb, B.C. Webster, J. Winfield, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**(1), 155, (1995)
- [94] A.J. Léonard, F. Van Cauwelaert, J.J. Fripiat, *J. Phys. Chem.*, **71**(3), 695, (1967)
- [95] B.C. Lippens, J.J. Steggerda, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis*, Ed. B.G. Linsen, Academic Press, N.Y., (1970)

ANNEXES

ANNEXE 1 : APPAREILS UTILISES

Spectromètre infrarouge BRUKER IFS 113

Le spectromètre IFS 113 est un appareil infrarouge à transformée de Fourier dont la gamme s'étend de 4000 à 10 cm^{-1} . Il est constitué de quatre parties (figure 1) :

- le compartiment (I) contient une source global utilisée pour l'infrarouge moyen ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) et une lampe à vapeur de mercure haute pression pour la région de l'infrarouge lointain.

- le compartiment interférométrique (II) est constitué d'une tourelle portant les séparatrices et d'un miroir mobile entre deux miroirs fixes. Il s'agit d'un interféromètre de Genzel qui, par rapport à celui de Michelson, a l'avantage de permettre un déplacement du miroir deux fois plus faible à différence de marche égale. De plus, l'appareil, travaillant en lumière convergente, permet l'utilisation des séparatrices plus petites, ce qui est indispensable pour leur changement automatique.

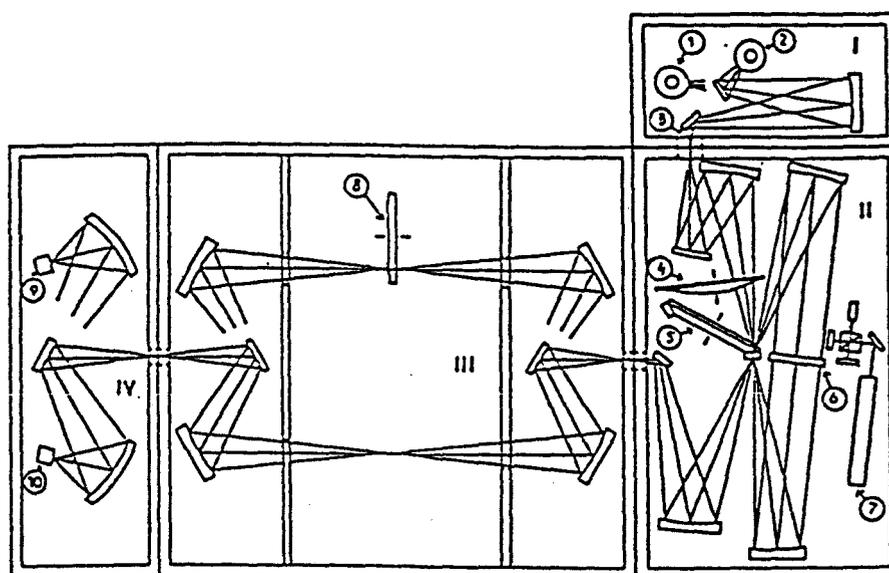


figure 1 : Spectromètre IRTF IFS 113

1. source à vapeur de mercure, 2. source global, 3. diaphragme, 4. filtre, 5. séparatrice, 6. miroir mobile, 7. laser Hélium-Néon, 8. passeur automatique d'échantillons, 9. détecteur infrarouge moyen, 10. détecteur infrarouge lointain

- le compartiment échantillon (III) comprend deux sous-compartiments : l'un, pour recevoir un passeur automatique de pastilles et l'autre, pour accueillir différents accessoires tels que l'accessoire de réflexion diffuse.
- le compartiment détecteur (IV) : le premier pour l'infrarouge moyen est un détecteur photovoltaïque MCT (Mercure Cadmium Tellure) refroidi à l'azote liquide, le second pour l'infrarouge lointain est un détecteur pyroélectrique DTGS (Deutérium Try Glycine Sulfate) fonctionnant à température ambiante et équipé de fenêtres de polyéthylène .

Ces quatre compartiments sont placés sous vide pendant la mesure (10 mbar). Ceci confère une stabilité particulièrement bonne du signal reçu par le détecteur, avantage important pour nos études en réflexion diffuse où l'intensité mesurée est très faible.

Spectromètre infrarouge BRUKER IFS 88

Le spectromètre IFS 88 est un appareil infrarouge à transformée de Fourier (figure 2). Il ne permet que des mesures dans le moyen infrarouge ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$).

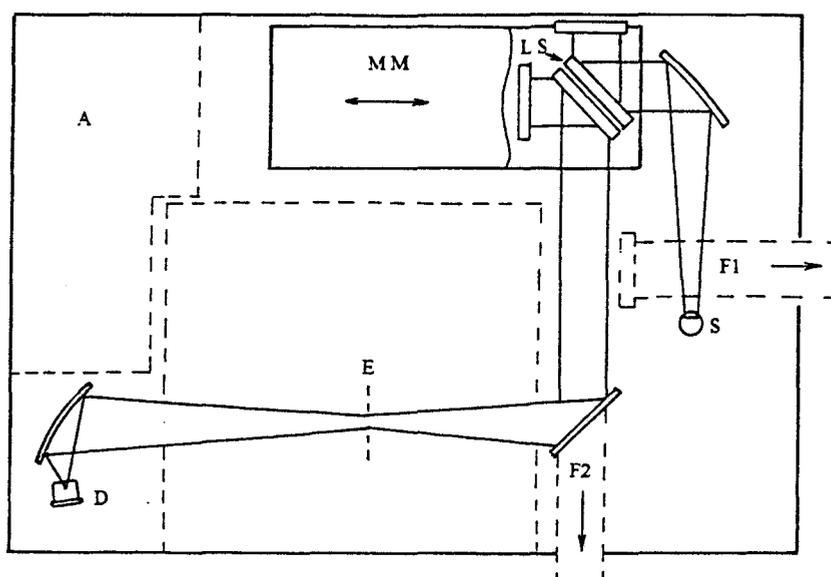


figure 2 : Spectromètre IRTF IFS 48

A : alimentation, MM : miroir mobile, LS : lame séparatrice, S : source infrarouge, F1, F2 : faisceaux extérieurs, E : échantillon, D : détecteur

Il se compose :

- d'une source global ;
- d'un interféromètre de Michelson ;
- d'un compartiment échantillon ;
- d'un détecteur MCT.

L'ensemble est purgé sous air sec.

Module Raman BRUKER FRA 106

Le module FRA 106 est un accessoire Raman à transformée de Fourier pour l'analyse de macroéchantillons (figure 3). Il est couplé avec un spectromètre IFS 88 qui permet de réaliser des mesures en microscopie IRTF en transmission et en réflexion.

La radiation excitatrice à $1,06 \mu\text{m}$ est émise par un laser YAG. Elle est en général adaptée aux matériaux fluorescents.

Une unité de filtrage assure la suppression de la raie Rayleigh.

Le détecteur au germanium refroidi à l'azote liquide permet des mesures dans la région $3500 - 100 \text{ cm}^{-1}$.

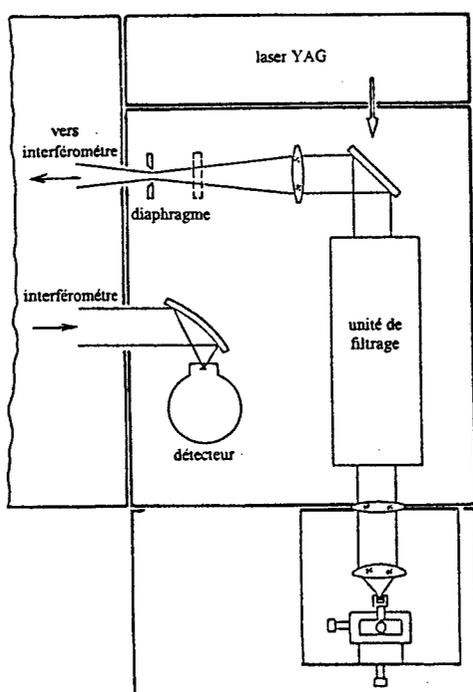


figure 3 : Module Raman TF FRA 106

Spectromètre Raman Dilor XY

Le spectromètre Dilor XY est un appareil Raman multicanal qui permet de travailler sur des échantillons macroscopiques ou microscopiques solides ou liquides. Il se compose de quatre parties :

- la source est un laser Ar^+ qui émet à 514,5 nm.
- le compartiment échantillon est constitué d'une platine conventionnelle sur laquelle est posée l'échantillon pour les macroanalyses, et d'un microscope sous lequel est placée une lame en verre supportant le composé à étudier par microspectrométrie Raman.
- le prémonochromateur comporte un double monochromateur à réseaux plans identiques en montage soustractif. Sa dispersion est nulle, son rôle est d'éliminer la radiation excitatrice. Le premier réseau disperse la lumière polychromatique sur une fente large positionnée de manière à couper cette radiation. Le second recombine les composantes de la lumière source sauf la longueur d'onde correspondant à l'excitatrice.
- le spectrographe est constitué d'un monochromateur qui disperse la lumière envoyée sur un détecteur multicanal de type CCD (Charges Coupled Devices dans la terminologie anglo-saxonne).

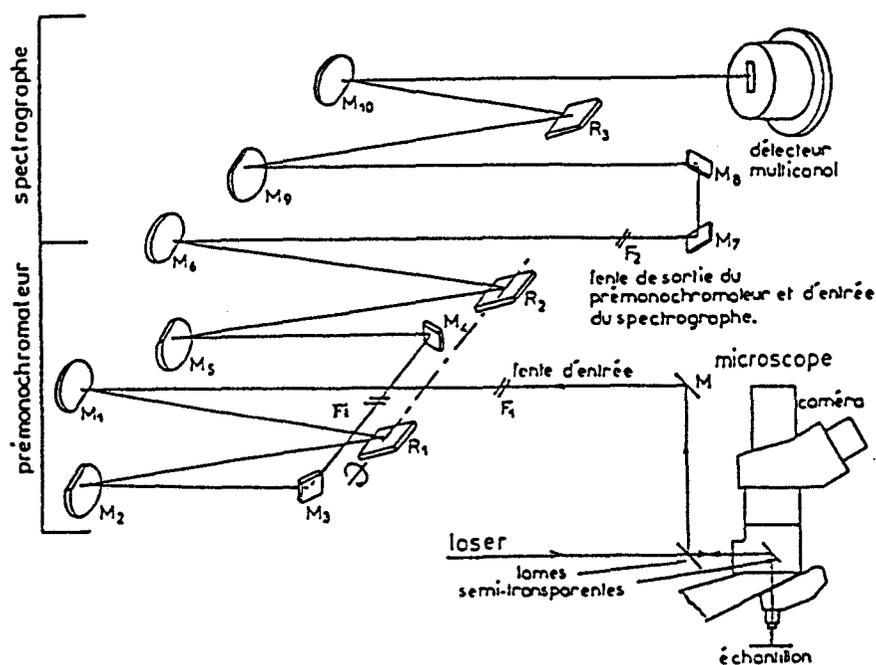


figure 4 : Spectromètre Raman XY multicanal

ANNEXE 2 : TECHNIQUES ANNEXES

Les teneurs pondérales en chrome et en nickel ont été déterminées après broyage des échantillons :

- par fluorescence X pour les catalyseurs à base de chrome réduit (chapitre II)
- par ICP (torche à plasma) avec une erreur estimée à 5% pour les catalyseurs à base de chrome VI (chapitre III).

Les mesures de surface spécifique de l'alumine et de l'alumine fluorée ont été réalisées par la méthode BET à 5 points à l'azote.

Les spectres de résonance paramagnétique électronique ont été enregistrés à 77 K sur les billes de catalyseurs.

L'analyse thermogravimétrique du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ sous argon a été effectuée selon le protocole suivant : 480°C/h jusqu'à 200°C puis

120°C/h jusqu'à 500°C

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur les échantillons broyés. L'évolution des phases cristallines du catalyseur Ni-Cr/AlF₃ a été suivie en fonction de l'augmentation de température. Le protocole appliqué sous balayage d'azote a été le suivant :

- montée de 25°C à 200°C en huit minutes ;
- stabilisation pendant cinq minutes ;
- montée par palier de 50°C avec des rampes de cinq minutes jusqu'à 400°C, la stabilisation aux paliers est de cinq minutes.

ANNEXE 3: NATURE DES COMPOSES CHIMIQUES UTILISES

Les catalyseurs à base de chrome VI ont été synthétisés à partir des précurseurs suivants :

- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Fluka, pureté > 98,0%
- CrO_3 , Aldrich, pureté > 99,9%

Les composés analysés ont pour référence :

- Cr_2O_3 , Aldrich, pureté > 99,995%
- $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Aldrich
- NiCrO_4 , Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de Toulouse
- NiCr_2O_4 , Elf Atochem
- CO_2 , Alphagaz, N48
- KCl , Merk, pureté > 99,5%